

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP2005/014678

International filing date: 10 August 2005 (10.08.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-233952  
Filing date: 10 August 2004 (10.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 November 2005 (03.11.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in  
compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 8月10日

出願番号  
Application Number: 特願2004-233952

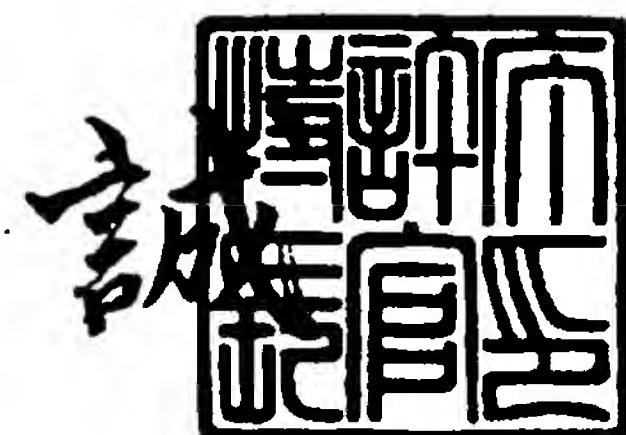
パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号  
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

出願人  
Applicant(s): 三宝伸銅工業株式会社

2005年10月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

中嶋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 T223-SS  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
  【住所又は居所】 大阪府堺市三宝町8丁374番地 三宝伸銅工業株式会社内  
  【氏名】 大石 恵一郎  
【特許出願人】  
  【識別番号】 390031587  
  【氏名又は名称】 三宝伸銅工業株式会社  
【代理人】  
  【識別番号】 100084342  
  【弁理士】  
  【氏名又は名称】 三木 久巳  
  【電話番号】 06-6263-2056  
  【ファクシミリ番号】 06-6263-2057  
【手数料の表示】  
  【予納台帳番号】 137096  
  【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
  【物件名】 特許請求の範囲 1  
  【物件名】 明細書 1  
  【物件名】 図面 1  
  【物件名】 要約書 1  
  【包括委任状番号】 0305479

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

0.0005～0.3 mass%のZrと0.01～0.35 mass%のP及び／又は0.01～5.0 mass%のSiとを添加させることにより、これら添加元素のすべて又は一部を除いて構成元素を同一とする被改質銅合金と同等以上の特性を確保しつつ当該被改質銅合金に比して溶融固化時の平均結晶粒径を微細化させるようにしたことを特徴とする改質銅合金。

【請求項 2】

Zr、P及びSiを含有しない被改質銅合金の構成元素に、0.0005～0.3 mass%のZrと0.01～0.35 mass%のP及び／又は0.01～5.0 mass%のSiとを加添することにより、当該被改質銅合金に比して溶融固化時のマクロ組織又はミクロ組織における平均結晶粒径を1／4以下に微細化するように改質したことを特徴とする、請求項1に記載する改質銅合金。

【請求項 3】

Zrの含有量が0.0005～0.05 mass%であり、Pの含有量が0.01～0.25 mass%であり、またSiの含有量が0.2～5.0 mass%であることを特徴とする、請求項2に記載する改質銅合金。

【請求項 4】

0.0005 mass%以上のZrを含有する被改質銅合金の構成元素に、この構成元素に含まれないP及び／又はSiを、Pについては0.01～0.35 mass%の範囲で又Siについては0.01～5.0 mass%の範囲で加添することにより、当該被改質銅合金に比して溶融固化時のマクロ組織又はミクロ組織における平均結晶粒径を1／4以下に微細化するように改質したことを特徴とする、請求項1に記載する改質銅合金。

【請求項 5】

加添されるPの含有量が0.01～0.25 mass%であり、Siの含有量が0.2～5.0 mass%であることを特徴とする、請求項4に記載する改質銅合金。

【請求項 6】

0.01 mass%以上のPを含有する被改質銅合金の構成元素に、この構成元素に含まれないZr又はZr及びSiを、Zrについては0.0005～0.3 mass%の範囲で又Siについては0.01～5.0 mass%の範囲で加添することにより、当該被改質銅合金に比して溶融固化時のマクロ組織又はミクロ組織における平均結晶粒径を1／4以下に微細化するように改質したことを特徴とする、請求項1に記載する改質銅合金。

【請求項 7】

加添されるZrの含有量が0.0005～0.05 mass%であり、Siの含有量が0.2～5.0 mass%であることを特徴とする、請求項6に記載する改質銅合金。

【請求項 8】

0.01 mass%以上のSiを含有する被改質銅合金の構成元素に、この構成元素に含まれないZr又はZr及びPを、Zrについては0.0005～0.3 mass%の範囲で又Pについては0.01～0.35 mass%の範囲で加添することにより、当該被改質銅合金に比して溶融固化時のマクロ組織又はミクロ組織における平均結晶粒径を1／4以下に微細化するように改質したことを特徴とする、請求項1に記載する改質銅合金。

【請求項 9】

加添されるZrの含有量が0.0005～0.05 mass%であり、Pの含有量が0.01～0.25 mass%であることを特徴とする、請求項8に記載する改質銅合金。

【請求項 10】

0.01 mass%以上のP及び0.01 mass%以上のSiを含有する被改質銅合金の構成元素に、この構成元素に含まれないZrを0.0005～0.3 mass%の範囲で加添することにより、当該被改質銅合金に比して溶融固化時のマクロ組織又はミクロ組織における平均結晶粒径を1／4以下に微細化するように改質したことを特徴とする、請求項1に記載する改質銅合金。

### 【請求項 1 1】

加添される Zr の含有量が 0.0005~0.05 mass % であることを特徴とする、請求項 1 0 に記載する改質銅合金。

### 【請求項 1 2】

Zr の含有量 [Zr] mass % と P の含有量 [P] mass %との間に  $0.05 \leq [P] / [Zr] \leq 250$  の関係が成立することを特徴とする、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5、請求項 6、請求項 7、請求項 8、請求項 9、請求項 1 0 又は請求項 1 1 に記載する改質銅合金。

### 【請求項 1 3】

Zr の含有量 [Zr] mass % と Si の含有量 [Si] mass %との間に  $0.5 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$  の関係が成立することを特徴とする、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5、請求項 6、請求項 7、請求項 8、請求項 9、請求項 1 0、請求項 1 1 又は請求項 1 2 に記載する改質銅合金。

### 【請求項 1 4】

溶融固化時における初晶が  $\alpha$  相であることを特徴とする、請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5、請求項 6、請求項 7、請求項 8、請求項 9、請求項 1 0、請求項 1 1、請求項 1 2 又は請求項 1 3 に記載する改質銅合金。

### 【請求項 1 5】

溶融固化直後の相組織が面積比率 95% 以下の  $\beta$  相を有し且つ溶融固化後の常温状態における相組織が面積比率 50% 以下の  $\beta$  相を有することを特徴とする、請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5、請求項 6、請求項 7、請求項 8、請求項 9、請求項 1 0、請求項 1 1、請求項 1 2、請求項 1 3 又は請求項 1 4 に記載する改質銅合金。

### 【請求項 1 6】

溶融固化時の固相の二次元形態が、円形状又はこれに近い非円形状をなしていることを特徴とする、請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5、請求項 6、請求項 7、請求項 8、請求項 9、請求項 1 0、請求項 1 1、請求項 1 2、請求項 1 3、請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載する改質銅合金。

### 【請求項 1 7】

溶融固化時の固相の二次元形態が、デンドライトアームが分断された形状又は円形、楕円形状、十字形状、針状形状若しくは多角形形状をなしていることを特徴とする、請求項 1 6 に記載する改質銅合金。

### 【請求項 1 8】

溶融固化後の常温状態における結晶粒又は  $\alpha$  相の二次元形態が、円形状又はこれに近い非円形状をなしていることを特徴とする、請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5、請求項 6、請求項 7、請求項 8、請求項 9、請求項 1 0、請求項 1 1、請求項 1 2、請求項 1 3、請求項 1 4、請求項 1 5、請求項 1 6 又は請求項 1 7 に記載する改質銅合金。

### 【請求項 1 9】

溶融固化後の常温状態における結晶粒又は  $\alpha$  相の二次元形態が、デンドライトアームが分断された形状又は円形、楕円形状、十字形状、針状形状若しくは多角形形状をなしていることを特徴とする、請求項 1 8 に記載する改質銅合金。

### 【請求項 2 0】

溶融固化後の常温状態における相組織が、 $\alpha$  相、 $\beta$  相、 $\kappa$  相、 $\gamma$  相、 $\delta$  相及び  $\mu$  相のうちから選択された 1 相~4 相を含むことを特徴とする、請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5、請求項 6、請求項 7、請求項 8、請求項 9、請求項 1 0、請求項 1 1、請求項 1 2、請求項 1 3、請求項 1 4、請求項 1 5、請求項 1 6、請求項 1 7、請求項 1 8 又は請求項 1 9 に記載する改質銅合金。

### 【請求項 2 1】

溶融固化直後の高温状態における相組織が、 $\beta$  相、 $\kappa$  相、 $\gamma$  相及び  $\delta$  相を面積比率で 5~95% 含むことを特徴とする、請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5、請

請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、請求項12、請求項13、請求項14、請求項15、請求項16、請求項17、請求項18、請求項19又は請求項20に記載する改質銅合金。

【請求項22】

鋳造物の耐力が、同一鋳造条件で鋳造された被改質銅合金に比して10%以上高いことを特徴とする、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、請求項12、請求項13、請求項14、請求項15、請求項16、請求項17、請求項18、請求項19、請求項20又は請求項21に記載する改質銅合金。

【請求項23】

Zrを粒状物、薄板状物又はこれらの形状とした中間合金物の形態で鋳込み直前に添加されることにより、鋳造に際して酸化物及び硫化物の形態をなさないZrが添加されてなる鋳造物であることを特徴とする、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、請求項12、請求項13、請求項14、請求項15、請求項16、請求項17、請求項18、請求項19、請求項20、請求項21又は請求項22に記載する改質銅合金。

【書類名】明細書

【発明の名称】改質銅合金

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶融固化時の結晶粒が微細化されるように改質された銅合金に関するものである。

【背景技術】

【0002】

銅合金の結晶粒を微細化することは、0.2%耐力（永久ひずみが0.2%になるとときの強度であり、以下においては、単に「耐力」ということもある）が向上する等の点で極めて有効なことであり、強く望まれている。例えば、耐力は、ホール・ペッチ（Hall-Petch）の関係式（E. O. Hall, Proc. Phys. Soc. London. 64 (1951) 747. 及び N. J. Petch, J. Iron Steel Inst. 174 (1953) 25. 参照）の関係式から、結晶粒径Dの $-1/2$ 乗 ( $D^{-1/2}$ ) に比例して上昇する。

銅合金の結晶粒が微細化する基本形態は、(A) 銅合金の溶融固化時に結晶粒が微細化する場合と、(B) 溶融固化した銅合金（インゴット、スラブ等の鋳塊、ダイキャスト等を含む鋳造品、溶融鍛造品等）に加工又は加熱処理を施すことによる歪エネルギー等の蓄積エネルギーが駆動力となって結晶粒が微細化する場合と、大別される。

【0003】

而して、従来からも、銅合金の結晶粒を微細化させる手法として種々の提案がなされている。

【0004】

すなわち、(A) の微細化を実現する従来手法としては、(a)～(d) が提案されている。(a) Ti、Zr 等の微細化元素を添加させることにより、晶出物等を結晶核として作用させる手法（有効な異質核の導入）である（例えば、特許文献1参照）。(b) 非常に狭い温度範囲で鋳込ことにより、過冷を利用して、均質核を生成させる方法である。(c) 電磁誘導攪拌やステアリング（浴湯をかき混ぜる装置）を使用して、結晶核の生成の促進や成長してきたデンドライト（樹枝状晶）アームを切断、分断させる方法であり、主として(b) の手法と組み合わせて行われる。(d) ダイキャスト等による急速凝固法や冷やし金を使用して鋳物を局部的に急速凝固させる方法であって、デンドライトが成長する前に凝固することにより結晶粒を微細化させるものである。

【0005】

また、(B) の微細化を実現する従来手法としては、(e) (f) が提案されている。(e) 鋳塊等の溶融固化合金材に適当な加工（圧延、伸線、鍛造等）を加えることによって付与される歪エネルギーの一部が、金属内に蓄積され、そのエネルギーの増加が再結晶核の増加をもたらすようにするものであり、それが駆動力となって結晶粒を微細化するようにしたものである（例えば、特許文献2参照）。(f) 鋳塊等の溶融固化合金材に適宜の歪エネルギーをえた上で加熱処理を施すことにより、その加熱による蓄積エネルギーを開放した結果が再結晶粒として現れるようにしたものである。

【特許文献1】特開2004-100041公報

【特許文献2】特開2002-356728公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、(a) の手法では、結晶粒を微細化させるに必要な微細化元素の添加量が多くなるため、微細化元素の大量添加により銅合金本来の特性に悪影響を及ぼす虞れがある。すなわち、銅合金の構成元素は、当該銅合金の用途等に応じた特性を有するよう選択、決定されるものであるが、このように決定された構成元素からなる銅合金（以下「被改質銅合金」という）を(a) の手法により結晶粒が微細化するように改質した銅合金（以下「

改質銅合金」という)においては、被改質銅合金に比して結晶粒が微細化することによる特性改善効果ないし特性向上効果と微細化元素の大量添加による被改質銅合金が本来有している特性への悪影響とを比較した場合、後者の悪影響の方が大きく、全体として改質銅合金の特性改善、向上につながらない。

#### 【0007】

また、(b) (c) の手法は、何れも、大掛かりであるかまたは時間が掛かるといった問題があり、連続操業して決まった形状の、大型の、大量のインゴットを鋳造する場合はともかく、小さな、複雑形状の鋳物品には当然不向きである。そして、このような鋳造工程の問題を凌駕する程度に効果的な微細化が実現する訳ではなく、工業的なメリットは少ない。また、(d) の手法では、次のような問題がある。すなわち、ダイキャスト等の急速凝固法ではこれを適用できる凝固形状や生産形態に大幅な制限があり、冷やし金を使用する急速凝固法では、それが局部的であり、設置場所等の制約があり、また微細化できる程度も小さい。

#### 【0008】

また、(e) (f) の手法は、凝固時において結晶粒の微細化を図る(a) ~ (d) の手法と基本的に異なる技術であるが、前段階の凝固の過程を経て、新たにエネルギーを加え、それを加える設備(例えば、圧延機や伸線機や鍛造機)があつて初めて結晶粒の微細化が達成される技術であるから、微細化の実現に必要とされるエネルギーやイニシャル、ランニングコストが膨大である。

#### 【0009】

本発明は、このような従来手法における問題を生じることなく、溶融固化時における結晶粒の微細化を効果的且つ経済的に実現した改質銅合金を提供することを目的とするものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

この課題を解決した本発明の改質銅合金は、所望の特性(当該銅合金の用途等に応じて必要とされる特性)を確保するために選定、決定された構成元素からなる被改質銅合金を、当該構成元素に含まれない微量の1種~3種の微細化元素を加添することにより、当該被改質銅合金が本来有する特性と同等以上の特性を確保しつつ鋳造構造における結晶粒の大幅な微細化を実現するように改質したものである。すなわち、本発明の改質銅合金は、0.0005~0.3 mass%のZrと0.01~0.35 mass%のP及び/又は0.01~5.0 mass%のSiとを添加させることにより、これら添加元素(微細化元素)のすべて又は一部を除いて構成元素を同一とする被改質銅合金と同等以上の特性を確保しつつ当該被改質銅合金に比して溶融固化時の平均結晶粒径を微細化させたものであり、具体的には、改質しようとする被改質銅合金の構成元素(必須元素)を考慮して、次のように構成したものである。なお、以下の説明においては、元素Xの含有量を[X] mass%と表現することとする。

#### 【0011】

すなわち、本発明は、第1に、Zr、P及びSiを含有しない被改質銅合金の構成元素に、0.0005~0.3 mass%(好ましくは0.0005~0.05 mass%)のZrと0.01~0.35 mass%(好ましくは0.01~0.25 mass%)のP及び/又は0.01~5.0 mass%(好ましくは0.2~5.0 mass%)のSiとを加添することにより、当該被改質銅合金に比して溶融固化時のマクロ組織又はミクロ組織における平均結晶粒径を1/4以下に微細化する(好ましくは1/10以下に微細化し、より好ましくは1/25以下に微細化する)ように改質したことの特徴とする改質銅合金(以下「第1改質銅合金」という)を提案する。

#### 【0012】

本発明は、第2に、Zrを必須元素として含有する被改質銅合金を改質したものであつて、0.0005 mass%以上(一般に0.0005~0.3 mass%)のZrを含有する被改質銅合金の構成元素に、この構成元素に含まれないP及び/又はSiを、Pに

ついては0.01～0.35mass%（好ましくは0.01～0.25mass%）の範囲で又Siについては0.01～5.0mass%（好ましくは0.2～5.0mass%）の範囲で加添することにより、当該被改質銅合金に比して溶融固化時のマクロ組織又はミクロ組織における平均結晶粒径を1/4以下に微細化する（好ましくは1/10以下に微細化し、より好ましくは1/25以下に微細化する）ように改質したことを特徴とする改質銅合金（以下「第2改質銅合金」という）を提案する。なお、第2改質銅合金にあって、Zrは改質しようとする銅合金（被改質銅合金）においてその用途上必要とされる特性を確保するために含有されるものであり、結晶粒の微細化元素としてのみ機能するものではない。一方、P、Siは、当該被改質銅合金の必須元素として含有されるものではなく、専ら、Zrの存在下において結晶粒の微細化元素として機能すべく添加されるものである。また、P、Siは、必要に応じて、その何れか一方又は両方が添加される。

#### 【0013】

本発明は、第3に、Pを必須元素として含有する被改質銅合金を改質したものであって、0.01mass%以上（一般に0.01～0.35mass%）のPを含有する被改質銅合金の構成元素に、この構成元素に含まれないZr又はZr及びSiを、Zrについては0.0005～0.3mass%（好ましくは0.0005～0.05mass%）の範囲で又Siについては0.01～5.0mass%（好ましくは0.2～5.0mass%）の範囲で加添することにより、当該被改質銅合金に比して溶融固化時のマクロ組織又はミクロ組織における平均結晶粒径を1/4以下に微細化する（好ましくは1/10以下に微細化し、より好ましくは1/25以下に微細化する）ように改質したことを特徴とする改質銅合金（以下「第3改質銅合金」という）を提案する。なお、第3改質銅合金にあって、Pは改質しようとする銅合金（被改質銅合金）においてその用途上必要とされる特性を確保するために含有されるものであり、結晶粒の微細化元素としてのみ機能するものではない。一方、Zr、Siは、当該被改質銅合金の必須元素として含有されるものではなく、専ら、Pの存在下において結晶粒の微細化元素として機能すべく添加されるものである。また、Zrは常に添加されるが、Siは必要に応じて添加される。

#### 【0014】

本発明は、第4に、Siを必須元素として含有する被改質銅合金を改質したものであって、0.01mass%以上（一般に0.01～5.0mass%）のSiを含有する被改質銅合金の構成元素に、この構成元素に含まれないZr又はZr及びPを、Zrについては0.0005～0.3mass%（好ましくは0.0005～0.05mass%）の範囲で又Pについては0.01～0.35mass%（好ましくは0.01～0.25mass%）の範囲で加添することにより、当該被改質銅合金に比して溶融固化時のマクロ組織又はミクロ組織における平均結晶粒径を1/4以下に微細化する（好ましくは1/10以下に微細化し、より好ましくは1/25以下に微細化する）ように改質したことを特徴とする改質銅合金（以下「第4改質銅合金」という）を提案する。なお、第4改質銅合金にあって、Siは改質しようとする銅合金（被改質銅合金）においてその用途上必要とされる特性を確保するために含有されるものであり、結晶粒の微細化元素としてのみ機能するものではない。一方、Zr、Pは、当該被改質銅合金の必須元素として含有されるものではなく、専ら、Siの存在下において結晶粒の微細化元素として機能すべく添加されるものである。また、Zrは常に添加されるが、Pは必要に応じて添加される。

#### 【0015】

本発明は、第5に、P、Siを必須元素として含有する被改質銅合金を改質したものであって、0.01mass%以上（一般に0.01～0.35mass%）のP及び0.01mass%以上（一般に0.01～5.0mass%）のSiを含有する被改質銅合金の構成元素に、この構成元素に含まれないZrを0.0005～0.3mass%（好ましくは0.0005～0.05mass%）の範囲で加添することにより、当該被改質銅合金に比して溶融固化時のマクロ組織又はミクロ組織における平均結晶粒径を1/4以下に微細化する（好ましくは1/10以下に微細化し、より好ましくは1/25以下に微細化する）ように改質したことを特徴とする改質銅合金（以下「第5改質銅合金」という）を提案する。

）を提案する。なお、第5改質銅合金にあって、P, Siは改質しようとする銅合金（被改質銅合金）においてその用途上必要とされる特性を確保するために含有されるものであり、結晶粒の微細化元素としてのみ機能するものではない。一方、Zrは、当該被改質銅合金の必須元素として含有されるものでなく、専ら、P, Siの存在下において結晶粒の微細化元素として機能すべく添加されるものである。

#### 【0016】

第1～第5改質銅合金の何れにおいても、溶融固化時における結晶粒の微細化が効果的に行われるためには、溶融固化時における初晶が $\alpha$ 相であることが好ましく、更に、溶融固化直後の相組織が面積比率95%以下の $\beta$ 相を有し且つ溶融固化後の常温状態における相組織が面積比率50%以下の $\beta$ 相を有することが好ましい。より好ましい常温状態の相組織にあっては $\beta$ 相が20%以下であり、 $\beta$ 相が $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\mu$ 相に相変態することが好ましい。また、溶融固化直後の高温状態において適当量の所定相（ $\beta$ 相,  $\kappa$ 相,  $\gamma$ 相,  $\delta$ 相のうちの1相～3相）が存在していると、 $\beta$ 相,  $\kappa$ 相,  $\gamma$ 相の存在により $\alpha$ 結晶粒の成長が抑制されて結晶粒の微細化が効果的に行われることから、溶融固化直後の高温状態における相組織は $\beta$ 相、 $\kappa$ 相、 $\gamma$ 相及び $\delta$ 相を面積比率（合計）で5～95%含むことが好ましい。溶融固化後の常温状態における相組織は、 $\alpha$ 相、 $\beta$ 相、 $\kappa$ 相、 $\gamma$ 相、 $\delta$ 相及び $\mu$ 相のうちから選択された1相～4相を含むものであることが好ましい。ところで、溶融固化後の常温状態でみられる $\kappa$ 相、 $\gamma$ 相、 $\delta$ 相及び $\mu$ 相については、結晶粒の微細化に悪影響を及ぼすことがない。ただし、Zn及びSiを含有する銅合金の場合、これらの相の存在は微細化効果に良好な影響を与え、特に、 $\kappa$ 相及び／又は $\gamma$ 相が多い場合に微細化効果が著しい。なお、 $\beta$ 相が多い場合（例えば、常温において $\beta$ 相が面積比率で10%を超えるような相組織をなしている場合）、鋳造物（金型鋳物等）の耐食性や延性に問題が生じることがあるが、かかる問題は鋳造物に適当な熱処理を施す（例えば、400～600°C, 10分～4時間の条件で熱処理を施す）ことにより解決することができる。すなわち、熱処理により $\beta$ 相が消失ないし分断させることができるからである。このような熱処理による $\beta$ 相の消失、分断は、結晶粒が微細であればある程、より効果的に行われる。

#### 【0017】

また、第1～第5改質銅合金にあって、マクロ組織及びミクロ組織の何れにおいても結晶粒が飛躍的に微細粒状化するためには、溶融固化時の固相の二次元形態ないし溶融固化後の常温状態における結晶粒又は $\alpha$ 相の二次元形態が、デンドライトアームが分断され、更に円形状又はこれに近い非円形状をなしていることが必要である。すなわち、これらの二次元形態が、デンドライトアームが分断された形状又は円形、橢円形状、十字形状、針状形状若しくは多角形形状をなしていることが好ましい。特に、上記二次元形態が円形に近くなっている且つそれが微細である鋳造構造をなすことが強く望まれる鋳造物（鋳塊、インゴット、スラブ、ダイキャスト等を含む鋳造品、溶融鍛造品等）における固相がデンドライムアームのネットワーク状態となっていると、溶湯の流動性が悪くなり、鋳造物にざく巣、ひけ巣、プローホール、鋳造割れ等の大きな欠陥が生じるが、上記した二次元形態が円形状又はこれに近似する形状となって固相が粒状化していると、ミクロ的な流動性が大幅に向上升し、良品質の鋳造物を得ることができる。このような流動性（湯流れ性）の向上は、特に、半溶融状態（固相+液相）で成形される半溶融鋳造法又は半溶融鍛造法を使用する場合において有益且つ実用的な効果となるものである。例えば、半溶融鍛造法を使用する素材について、前処理としての微細化処理（例えば、ステアリング、電磁誘導攪拌又は熱間加工（熱間押出、抽伸等）等による結晶粒の微細化処理）が不要となる（このため、特に、チクソーキャスティングに好適する）。また、結晶粒が円形に近い微細な形態をなしていると、溶融固化時及びその直後の熱歪等によって引き起こされる割れに対して大きな耐性を有し、且つインゴットとして用いる場合にも、熱間での変形能に優れるようになり、難熱間加工材も割れを生じることなく容易に得ることができる。

#### 【0018】

一般的に、鋳物（銅合金材料の溶融固化物）の結晶粒の大きさは、急冷凝固させたものや前述した電磁攪拌等の特別な技術を付加したものと除いて、ひずみエネルギーを付加し

た圧延等後工程で作られる材料の結晶粒の大きさに比して大きく、その10倍以上にもなる。つまり、結晶粒を微細化するために膨大なエネルギーを使っているのであるから当然微細化することになる。したがって、鋳造構造（溶融固化時）で結晶粒を微細化させたものと、冒頭で述べた（e）（f）のように鋳造後の工程により結晶粒の微細化を実現したものとを同等に扱うことは、技術常識上、明らかに不適当である。しかし、後述する実施例から理解されるように、鋳造段階で結晶粒の微細化させた本発明の改質銅合金では、結晶粒の大きさは、押出、抽伸や圧延により微細化された銅合金とほぼ同じで、機械的強度もほぼ同じかむしろ上回っている。このように、所定の組成に溶かして固めた物に過ぎない鋳造物が、かかる鋳造物に更に圧延等の大きなエネルギーを加えた加工物と同等の機械的強度を持つことは、注目に値すべきことである。

#### 【0019】

また、第1～第5改質銅合金にあっては、鋳造物の耐力（溶融固化後の状態における鋳塊等の0.2%耐力）が、結晶粒の微細化により、同一鋳造条件で鋳造された被改質銅合金に比して10%以上（好ましくは20%以上、より好ましくは30%以上、最適には40%以上）高くなることが好ましい。このような鋳造段階での耐力向上は、当該銅合金の用途を被改質銅合金では対応し得なかった分野又は対応が困難であった分野にまで拡大することを可能とするものであり、有用な且つ高品質の鋳造物又はこれを使用する加工物の提供を実現することができる。

#### 【0020】

Zrは、単独では、他の一般的な添加元素と同様、銅合金結晶粒の微細化を僅かに図ることができるにすぎないが、P及び／又はSiとの共存状態で極めて有効な微細化機能を発揮するものである。このような機能は、第1～第5改質銅合金の何れにおいてもZr量が0.0005mass%以上で発揮されるが、第1及び第3～第5発明改質銅合金にあっては、微細化機能が0.001mass%以上のZr添加で顕著に発揮され、0.002mass%以上のZr添加でより顕著に発揮されることになる。したがって、Zrの含有量は0.0005mass%以上であることが必要であり、特に、第1及び第3～第5発明改質銅合金にあっては、Zr量を0.001mass%以上としておくことが好ましく、0.002mass%以上としておくことがより好ましい。但し、P及び／又はSiの存在下においてZrによる結晶粒の微細化機能が発揮されるZr量の最小限値は、マトリックの組成に大きく依存する。例えば、Cu-Sn系合金、Cu-Sn-Zn系合金、Cu-Sn-Zn-Pb系合金、Cu-Sn-Zn-Bi系合金、Cu-Si、Cu-Si-Zn系合金、Cu-Zn系合金、Cu-Zn-(Bi, Pb)系合金、Cu-Al系合金、Cu-Zn-Al系合金、Cu-Zn-Al-Sn系合金、Cu-Zn-Al-(Bi, Pb)系合金にあっては、Zr量が0.0005mass%でも効果的な微細化機能を発揮するが、純Cuに近い組成の銅合金（例えば、[Zn]+3×[Sn]+5×[Si]+3×[Al]+0.5×[Bi]+0.5×[Pb]<15となる銅合金）においては、効果的な微細化機能が発揮されるためにはZr量を0.005mass%以上としておくことが好ましい。

#### 【0021】

一方、第1～第5発明改質銅合金の何れにおいてもZr量が0.3mass%を超えると、他の構成元素の種類、含有量に拘わらず、Zrによる微細化機能は飽和することになる。ところで、Zrは非常に酸素との親和力が強いものであるため、大気中で溶融させる場合やスクラップ材を原料として使用する場合には、Zrの酸化物、硫化物となり易く、Zrを過剰に添加すると、鋳造中に酸化物、硫化物の巻き込みを生じる。これを避けるために真空や完全な不活性ガス雰囲気で溶解、鋳造させることも考えられるが、このようにすると、汎用性がなくなり、Zrを専ら微細化元素として添加する第1及び第3～第5改質銅合金については大幅なコストアップとなる。かかる点を考慮すると、第1及び第3～第5改質銅合金においては、酸化物、硫化物としての形態をなさないZrの添加量を0.05mass%以下としておくことが好ましく、0.03mass%以下としておくことがより好ましく、0.02mass%以下としておくことが最適である。

## 【0022】

また、 $Zr$ 量をこのような範囲としておくと、改質銅合金を再利用材として大気中で溶解しても、 $Zr$ の酸化物や硫化物の生成が減少し、再び健全な改質銅合金を得ることができ、また容易に被改質銅合金に転化させることができる。

## 【0023】

また、鋳造物としては、 $Zr$ を粒状物、薄板状物又はこれらの形状とした中間合金物の形態で鋳込み直前に添加されることにより、鋳造に際して酸化物及び硫化物の形態をなさない $Zr$ が添加されてなるものであることが好ましい。すなわち、 $Zr$ は、上述した如く酸化し易いものであるから、鋳造に際しては鋳込み直前に添加した方がよい場合があるが、この場合、 $Zr$ の融点は当該銅合金の融点より800～1000°C高いため、粒状物（粒径：2～50mm程度）、薄板状物（厚み：1～10mm程度）又はこれら粒状物、薄板状物とした中間合金物であって当該銅合金の融点に近く且つ必要成分を多く含んだ低融点合金物（1～25mass%の $Zr$ を含有するCu-Zr、Cu-P-Zr、Cu-Zn-Zr、Cu-Si-Zr又はCu-Zn-Si-Zr等）の形態で使用することが好ましい。

## 【0024】

したがって、第2発明改質銅合金では $Zr$ 量を0.0005～0.3mass%としておく必要がある。また、 $Zr$ を専ら微細化元素として添加する第1及び第3～第5改質銅合金においては、 $Zr$ とP及び/Siとを共添させる何れの場合にも、酸化物、硫化物としての形態をなさない $Zr$ の添加量を0.0005～0.3mass%としておく必要があり、0.0005～0.05mass%としておくことが好ましく、0.001～0.03mass%としておくことがより好ましく、0.002～0.02mass%としておくことが最適である。

## 【0025】

なお、 $Zr$ は、これと共に添加するP及び/Siとの配合割合にもよるが、銅合金の本質的特性である電気・熱伝導性を阻害する元素である。しかし、酸化物、硫化物としての形態をなさない $Zr$ 量が0.05mass%以下であると、 $Zr$ の添加による電気・熱伝導性の低下を殆ど招くことがなく、仮に電気・熱伝導性が低下したとしても、その低下率は $Zr$ を添加しない場合に比して9%以下で済む。

## 【0026】

また、 $Zr$ をP及び/Siと共に添加することにより、電気・熱伝導性の低下を可及的に小さくしつつ微細化機能を効果的に發揮させるためには、 $Zr$ の含有量[Zr]mass%を、上記した範囲において、共添させるP、Siを考慮して、Pの含有量[P]mass%又はSiの含有量[Si]mass%との間に次のような関係が成立するように決定しておくことが好ましい。

## 【0027】

すなわち、第1発明改質銅合金にあっては、 $Zr$ 量を、P又はSiの一方を共添させる場合には $0.05 \leq [P]/[Zr] \leq 250$ （好ましくは $0.5 \leq [P]/[Zr] \leq 150$ 、より好ましくは $1 \leq [P]/[Zr] \leq 60$ 、最適には $2 \leq [P]/[Zr] \leq 35$ ）又は $0.5 \leq [Si]/[Zr] \leq 5000$ （好ましくは $5 \leq [Si]/[Zr] \leq 5000$ 、より好ましくは $10 \leq [Si]/[Zr] \leq 4000$ 、最適には $10 \leq [Si]/[Zr] \leq 200$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましく、P及びSiを共添させる場合には $0.05 \leq [P]/[Zr] \leq 250$ （好ましくは $0.5 \leq [P]/[Zr] \leq 150$ 、より好ましくは $1 \leq [P]/[Zr] \leq 60$ 、最適には $2 \leq [P]/[Zr] \leq 35$ ）及び $0.5 \leq [Si]/[Zr] \leq 5000$ （好ましくは $10 \leq [Si]/[Zr] \leq 4000$ 、より好ましくは $100 \leq [Si]/[Zr] \leq 3000$ 、最適には $150 \leq [Si]/[Zr] \leq 2000$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましい。

## 【0028】

また、第2発明改質銅合金にあっては、 $Zr$ 量を、P又はSiの一方を共添させる場合

には $0.05 \leq [P] / [Zr] \leq 250$ （好ましくは $0.1 \leq [P] / [Zr] \leq 150$ 、より好ましくは $0.12 \leq [P] / [Zr] \leq 60$ 、最適には $0.15 \leq [P] / [Zr] \leq 35$ ）又は $0.5 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ （好ましくは $1 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ 、より好ましくは $2 \leq [Si] / [Zr] \leq 4000$ 、最適には $3 \leq [Si] / [Zr] \leq 200$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましく、P及びSiを共添させる場合には $0.05 \leq [P] / [Zr] \leq 250$ （好ましくは $0.1 \leq [P] / [Zr] \leq 150$ 、より好ましくは $0.12 \leq [P] / [Zr] \leq 60$ 、最適には $0.15 \leq [P] / [Zr] \leq 35$ ）及び $0.5 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ （好ましくは $1 \leq [Si] / [Zr] \leq 4000$ 、より好ましくは $2 \leq [Si] / [Zr] \leq 2000$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましい。

#### 【0029】

また、第3発明改質銅合金にあっては、Zr量を、Siを共添させない場合には $0.05 \leq [P] / [Zr] \leq 250$ （好ましくは $0.5 \leq [P] / [Zr] \leq 250$ 、より好ましくは $1 \leq [P] / [Zr] \leq 100$ 、最適には $2 \leq [P] / [Zr] \leq 60$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましく、Siを共添させる場合には $0.05 \leq [P] / [Zr] \leq 250$ （好ましくは $0.1 \leq [P] / [Zr] \leq 250$ 、より好ましくは $0.5 \leq [P] / [Zr] \leq 60$ ）及び $0.5 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ （好ましくは $2 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ 、より好ましくは $10 \leq [Si] / [Zr] \leq 4000$ 、最適には $150 \leq [Si] / [Zr] \leq 2000$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましい。

#### 【0030】

また、第4発明改質銅合金にあっては、Zr量を、Pを共添させない場合 $0.5 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ （好ましくは $2 \leq [Si] / [Zr] \leq 4000$ 、より好ましくは $5 \leq [Si] / [Zr] \leq 2000$ 、最適には $10 \leq [Si] / [Zr] \leq 200$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましく、またPを共添せる場合には、 $0.05 \leq [P] / [Zr] \leq 250$ （好ましくは $0.5 \leq [P] / [Zr] \leq 150$ 、より好ましくは $1 \leq [P] / [Zr] \leq 60$ 、最適には $2 \leq [P] / [Zr] \leq 35$ ）及び $0.5 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ （好ましくは $2 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ 、より好ましくは $5 \leq [Si] / [Zr] \leq 4000$ 、最適には $150 \leq [Si] / [Zr] \leq 2000$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましい。

#### 【0031】

また、第5発明改質銅合金にあっては、Zr量を、 $0.05 \leq [P] / [Zr] \leq 250$ （好ましくは $0.1 \leq [P] / [Zr] \leq 250$ 、より好ましくは $0.5 \leq [P] / [Zr] \leq 150$ 、最適には $1 \leq [P] / [Zr] \leq 100$ ）及び $0.5 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ （好ましくは $1 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ 、より好ましくは $2 \leq [Si] / [Zr] \leq 4000$ 、最適には $150 \leq [Si] / [Zr] \leq 2000$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましい。

#### 【0032】

なお、Zr量は微細化機能が発揮される限りにおいて可及的に少なくしておくことが好ましく、Zrを必要以上に過剰添加しておく必要はない。特に、Zn、Sn、Si、Al、Bi、Pbから選択される1種以上の元素を含有する銅合金であって、それらの含有量 $[Zn]$ mass%、 $[Sn]$ mass%、 $[Si]$ mass%、 $[Al]$ mass%、 $[Bi]$ mass%及び $[Pb]$ mass%が $[Zn] + 3 \times [Sn] + 5 \times [Si] + 3 \times [Al] + 0.5 \times [Bi] + 0.5 \times [Pb] \geq 15$ の条件を満たす改質銅合金にあっては、Zr量を $0.002 \sim 0.03$ mass%としておくことが好ましく、 $0.02 \sim 0.02$ mass%としておくのが最適である。

#### 【0033】

Pは、Zrと同様に、単独では铸造構造の微細化を僅かに図ることができるにすぎないが、Zr又はZr、Siの存在下で顯著な微細化機能を発揮する。かかる微細化機能は、第1～第5発明改質銅合金の何れにおいても、P量を $0.01$ mass%以上としておく

ことで発揮されるが、第1、第2及び第4発明改質銅合金にあって、Siを共添させない場合は、P量を0.03mass%以上としておくことで顕著に発揮され、Siを共添させる場合は、P量を0.02mass%以上としておくことで顕著に発揮され、0.03mass%以上としておくことでより顕著に発揮される。

#### 【0034】

一方、P量が0.35mass%以上となると上記機能は飽和するが、Pを専ら微細化元素として添加させる第1、第2及び第4発明改質銅合金では、当該合金本来の特性に悪影響を及ぼすことなく結晶粒を効果的に微細化させるためには（第1及び第2発明改質銅合金にあってはSiを共添させると否とに拘らず）、P量を0.25mass%以下としておくことが好ましく、0.2mass%以下としておくことがより好ましく、0.15mass%以下としておくことが最適である。

#### 【0035】

したがって、第3、第4及び第5発明改質銅合金では、P量を0.01～0.35mass%としておく必要があり、第4発明改質銅合金にあっては、Pを共添させる場合、P量を0.02～0.2mass%とすることが好ましく、0.03～0.15mass%としておくことがより好ましい。また、第1及び第2改質銅合金においては、Siを共添させない場合には、P量を0.01～0.35mass%としておく必要があり、0.01～0.25mass%としておくことが好ましく、0.03～0.2mass%としておくことがより好ましく、0.03～0.15mass%としておくことが最適であり、Siを共添させる場合には、P量を0.01～0.35mass%としておく必要があり、0.01～0.25mass%としておくことが好ましく、0.02～0.2mass%としておくことがより好ましく、0.03～0.15mass%としておくことが最適である。

#### 【0036】

さらに、PをZr又はZr、Siと共に添加することにより、当該合金特性に悪影響を与えることなく結晶粒の微細化を効果的に図るために、Pの含有量[P]mass%を、上記した範囲において、Si共添の有無を考慮してZrの含有量[Zr]mass%又はSiの含有量[Si]との間に次のような関係が成立するように決定しておくことが好ましい。

#### 【0037】

すなわち、第1発明改質銅合金にあっては、P量を、Siを共添させると否とに拘らず、 $0.05 \leq [P] / [Zr] \leq 250$ （好ましくは $0.5 \leq [P] / [Zr] \leq 150$ 、より好ましくは $1 \leq [P] / [Zr] \leq 60$ 、最適には $2 \leq [P] / [Zr] \leq 35$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましい。

#### 【0038】

また、第2発明改質銅合金にあっては、P量を、Siを共添させると否とに拘らず、 $0.05 \leq [P] / [Zr] \leq 250$ （好ましくは $0.1 \leq [P] / [Zr] \leq 150$ 、より好ましくは $0.12 \leq [P] / [Zr] \leq 60$ 、最適には $0.15 \leq [P] / [Zr] \leq 35$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましい。

#### 【0039】

また、第3発明改質銅合金にあっては、P量を、Siを共添させない場合 $0.05 \leq [P] / [Zr] \leq 250$ （好ましくは $0.5 \leq [P] / [Zr] \leq 250$ 、より好ましくは $1 \leq [P] / [Zr] \leq 100$ 、最適には $2 \leq [P] / [Zr] \leq 60$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましく、またSiを共添させる場合には、 $0.05 \leq [P] / [Zr] \leq 250$ （好ましくは $0.1 \leq [P] / [Zr] \leq 250$ 、より好ましくは $0.5 \leq [P] / [Zr] \leq 60$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましい。

#### 【0040】

また、第4発明改質銅合金にあっては、P量を、 $0.05 \leq [P] / [Zr] \leq 250$ （好ましくは $0.5 \leq [P] / [Zr] \leq 150$ 、より好ましくは $1 \leq [P] / [Zr]$

$\leq 60$ 、最適には  $2 \leq [P] / [Zr] \leq 35$  の関係が成立するように決定しておくことが好ましい。

#### 【0041】

また、第5発明改質銅合金にあっては、P量を、 $0.05 \leq [P] / [Zr] \leq 250$ （好ましくは $0.1 \leq [P] / [Zr] \leq 250$ 、より好ましくは $0.5 \leq [P] / [Zr] \leq 150$ 、最適には $1 \leq [P] / [Zr] \leq 100$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましい。

#### 【0042】

Siは、Zr、Pと同様に、単独では鋳造構造の微細化を僅かに図ることができるにすぎないが、Zrの存在下では顕著な微細化機能を発揮する。このような機能は、第1～第5発明改質銅合金の何れにおいても、Pを共添させると否とに拘らず、Si量が $0.01\text{ mass\%}$ 以上で発揮されるが、特に第1～第3発明改質銅合金にあっては、Si量が $0.2\text{ mass\%}$ 以上で顕著になり、 $0.4\text{ mass\%}$ 以上でより顕著になる。特に、Si量が $2.0\text{ mass\%}$ 以上である場合にPを共添すると、微細化機能は極めて顕著に発揮されることになり、更に、Si量が $2.5\text{ mass\%}$ 以上では、Pの共添により、当該機能が飛躍的に発揮されることになる。このように、Siによる微細化機能は、Pを共添させる場合により効果的に発揮され、微細化元素群の添加による微細化機能は、 $Zr + Si$ 、 $Zr + P$ 、 $Zr + P + Si$ の順でより強く発揮されることになり、Zrのみを単独添加した場合やZrを添加させずにP及び／又はSiを添加させた場合には効果的な微細化機能は発揮されない。なお、かかる効果は、 $4\text{ mass\%}$ 以上（特に $10\text{ mass\%}$ 以上）のZnを含有する銅合金においてより顕著となる。なお、Siは脱酸効果が大きいことから、合金溶解時においてZrに先行して添加することが好ましい。この場合、Siも、これが高融点且つ軽比重のものであるから、前述したZrと同様に、粒状物（粒径： $2\sim 50\text{ mm}$ 程度）又は薄板状物（厚み： $1\sim 10\text{ mm}$ 程度）の形態として、溶解炉内において他の原料（バージン材又はスクラップ材等）の下層部に配置した状態で溶解させるようになることが好ましい。例えば、薄板状物をなすSi材としては半導体製造工程で発生する不良シリコン等を使用することができ、資源の有効利用を図ることができる。

#### 【0043】

一方、第1～第5発明改質銅合金の何れにおいても、Pを共添させると否とに拘らず、Siを $5.0\text{ mass\%}$ を超えて過剰に添加すると、銅合金本来の特性である電気・熱伝導性、加工性が低下することになる。また、Siの添加は、溶湯の湯流れ性を向上させ、添加量に応じて強度、耐力及び疲労強度を向上させることができ、更に耐応力食割れ性、耐脱亜鉛腐食性及び耐摩耗性も向上させることができるが、第4及び第5発明改質銅合金においては、Siを $5.0\text{ mass\%}$ を超えて添加しても添加量に見合った効果は得られない。また、Siを主として微細化機能を発揮させる目的で添加する第1～第3発明改質銅合金にあっては、電気・熱伝導性等の特性の低下を可及的に抑制しつつ結晶粒の微細化機能を効果的に発揮させるためには、Pを共添させない場合には、Si量を $1.0\text{ mass\%}$ 以下としておくのが好ましく、 $0.8\text{ mass\%}$ 以下としておくのがより好ましく、またPを共添させる場合には、 $4.8\text{ mass\%}$ 以下としておくのが好ましく、 $4.5\text{ mass\%}$ 以下としておくのがより好ましく、 $4.0\text{ mass\%}$ 以下としておくのが最適である。

#### 【0044】

したがって、第4及び第5発明改質銅合金では、Pを共添させると否とに拘らず、Si量を $0.01\sim 5.0\text{ mass\%}$ の範囲において所望する特性に応じて設定しておく必要がある。例えば、 $4\sim 30\text{ mass\%}$ （好ましくは $12.0\sim 26.0\text{ mass\%}$ 、より好ましくは $16.0\sim 24.0\text{ mass\%}$ ）のZn存在下でSiを $2.0\sim 4.5\text{ mass\%}$ （好ましくは $2.5\sim 4.0\text{ mass\%}$ ）添加させると、チップブレーカ機能を有するPb、Bi等を含有させない場合にも、Pbを大量に含有する場合と同等の快削性を確保することができる。さらに、Pとの共添下においては、優れた被削性を確保することができると共に、結晶粒を飛躍的ないし顕著に微細化することができる。Cu-Zn-Si

系合金において析出する $\kappa$ 相、 $\gamma$ 相は、Pb粒子とは全く特性が異なるが、Pb粒子と同様にチップブレーカ機能を有することから、切削加工（外周切削、ドリル切削等）において細かく分断された切屑を生じさせ（切削処理性）、また切削抵抗の低減を実現するものであり、このような効果は、結晶粒の微細化を図ることによって、より顕著に発揮されることになる。すなわち、結晶粒の微細化により、 $\kappa$ 相、 $\gamma$ 相が更に分断され且つ均一に分布することになるからである。一方、Siを専ら微細化元素として使用する第1～第3改質銅合金においては、Zrの存在下で効果的な微細化機能を発揮させるためには（Pを共添させない場合）、Si量を0.01～5.0mass%としておく必要があり、0.2～5.0mass%としておくことが好ましく、0.3～4.0mass%としておくことがより好ましく、0.4～1.0mass%としておくのが最適であり、またPを共添させる場合にあってZr、Pの存在下で効果的な微細化機能を効果的に発揮させるためには、Si量を0.01～5.0mass%としておく必要があり、0.3～4.8mass%としておくことが好ましく、2.0～4.5mass%としておくことがより好ましく、2.5～4.0mass%としておくのが最適である。

#### 【0045】

さらに、SiをZr又はZr、Pと共に添加されることにより、被改質銅合金をその特性を悪影響を与えることなく結晶粒の微細化を効果的に図るためにには、Siの含有量[Si]mass%を、上記した範囲において、Pを共添させるか否かを考慮してZrの含有量[Zr]mass%との間に次のような関係が成立するように決定しておくことが好ましい。

すなわち、第1発明改質銅合金にあっては、Si量を、Pを共添させない場合には $0.5 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ （好ましくは $5 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ 、より好ましくは $10 \leq [Si] / [Zr] \leq 4000$ 、最適には $10 \leq [Si] / [Zr] \leq 200$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましく、またPを共添せる場合には $0.5 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ （好ましくは $10 \leq [Si] / [Zr] \leq 4000$ 、より好ましくは $100 \leq [Si] / [Zr] \leq 3000$ 、最適には $150 \leq [Si] / [Zr] \leq 2000$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましい。

#### 【0046】

また、第2発明改質銅合金にあっては、Si量を、Pを共添させない場合には $0.5 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ （好ましくは $1 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ 、より好ましくは $2 \leq [Si] / [Zr] \leq 4000$ 、最適には $3 \leq [Si] / [Zr] \leq 200$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましく、またPを共添せる場合には $0.5 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ （好ましくは $1 \leq [Si] / [Zr] \leq 4000$ 、より好ましくは $2 \leq [Si] / [Zr] \leq 2000$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましい。

#### 【0047】

また、第3発明改質銅合金にあっては、Si量を、 $0.5 \leq [Si] / [Zr] \leq 500$ （好ましくは $2 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ 、より好ましくは $10 \leq [Si] / [Zr] \leq 4000$ 、最適には $150 \leq [Si] / [Zr] \leq 2000$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましい。

#### 【0048】

また、第4発明改質銅合金にあっては、Si量を、Pを共添しない場合 $0.5 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ （好ましくは $2 \leq [Si] / [Zr] \leq 4000$ 、より好ましくは $5 \leq [Si] / [Zr] \leq 2000$ 、最適には $10 \leq [Si] / [Zr] \leq 200$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましく、またPを共添する場合には、 $0.5 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ （好ましくは $2 \leq [Si] / [Zr] \leq 5000$ 、より好ましくは $5 \leq [Si] / [Zr] \leq 4000$ 、最適には $150 \leq [Si] / [Zr] \leq 2000$ ）の関係が成立するように決定しておくことが好ましい。

#### 【0049】

また、第5発明改質銅合金にあっては、Si量を、 $0.5 \leq [Si] / [Zr] \leq 500$

00 (好ましくは  $1 \leq [Si] / [Zr] \leq 5.000$ 、より好ましくは  $2 \leq [Si] / [Zr] \leq 4.000$ 、最適には  $1.50 \leq [Si] / [Zr] \leq 2.000$ ) の関係が成立するよう決定しておくことが好ましい。

#### 【0050】

ところで、ZnはZrの酸化、硫化ロスを防止し湯流れ性、強度、疲労強度、耐摩耗性、被削性を向上させるものであるが、Znを含有する銅合金、例えば、CuとZnとSi、Al、X(Sn, Sb, As, Mg等から選択される1種以上の元素)、Y(Pb, Bi, Se, Te, Fe, Ni, Co, Cr等から選択される1種以上の元素)から選択される1種以上の元素とからなる銅合金については、Zn以外の元素の含有量  $[Cu] [Si] [Al] [X] [Y]$  mass%が  $60 \leq [Cu] - 3.5 \times [Si] - 1.8 \times [Al] - 0.5 \times [X] + 0.5 \times [Y] + a \times [Mn] \leq 90$  の関係を有する場合に、ZrとP及び/Siとを加添させることによる溶融固化時の結晶粒の微細化を極めて効果的に実現することができる。このような微細化元素の添加による結晶粒の微細化度は被改質銅合金の構成元素量に依存し、特に、Znを3.0 mass%以上含有する場合においては、微細化を図る上で、 $61 \leq [Cu] - 3.5 \times [Si] - 1.8 \times [Al] - 0.5 \times [X] + 0.5 \times [Y] + a \times [Mn] \leq 88$  であることが好ましく、 $62 \leq [Cu] - 3.5 \times [Si] - 1.8 \times [Al] - 0.5 \times [X] + 0.5 \times [Y] + a \times [Mn] \leq 72$  であることがより好ましく、 $64 \leq [Cu] - 3.5 \times [Si] - 1.8 \times [Al] - 0.5 \times [X] + 0.5 \times [Y] + a \times [Mn] \leq 68$  であることが最適であり、更に溶融状態から凝固する際に包晶反応にあずかることができれば特に顕著な微細化が実現する。なお、上記各式において、aは  $[Mn]$  と  $[Si]$  との関係によって定められる値であり、Mn量が0.5 mass%以上であって且つ  $0.2 \times [Si] \leq [Mn] \leq 3.5 \times [Si]$  のときは  $a = 2$  とし、これ以外の場合には  $a = 0.5$  とする。なお、Znには、これを含有する銅合金の融点を大幅に下げる機能があり、例えば、30 mass%のZnを添加することにより、融点を、純銅より約150°C下げることができ、従来の青銅鋳物(JIS CAC406)より100°C下げることができる。したがって、Znを含有させることにより、合金製造に要するエネルギーコストや時間短縮を図ることが可能となり、低圧鋳造、ダイキャスト等の金型使用の鋳造法におけるコスト問題(金型寿命)を解決することができる。このようなZnによる効果は、Siを共添させることにより、より顕著に発揮される。

#### 【0051】

Znを大量添加することにより又はZnとSiとを添加することにより、純銅に比して融点が大幅(約200°C)に下がり、金型を用いた鋳造(低圧鋳造、スクイズ、ダイキャスト、セミソリッド)が金型寿命に係るコスト面から優位となり、特に最近の技術であるニアネットシェイプまで可能なセミソリッドについては半溶融状態での流動性が要求されることから、固相が微細化する本技術に特に好適である。例えば、Zn:1.6~2.5 mass%及びSi:2.0~4.0 mass%を含有するCu-Zn-Si系銅合金にあっては、これにZr及びPを添加させることにより、固相線温度が約850°Cまで下がり、この融点の低下等により、安価なFe系材製の鋳型を使用することができる。また、Zr及びPを添加した当該Cu-Zn-Si系銅合金にあっては、半溶融時における固相の結晶粒が0.01~0.05 mm(平均結晶粒径)に微細化されるため、溶湯流動性に優れ、ニアネットシェイプまで可能となる。さらに、当該Cu-Zn-Si系銅合金は、PbやBiを大量に添加した銅合金と同等の実用的な被削性(切削時における切屑の分断性や低切削抵抗性等に優れる)を有し且つ表面の仕上がり状態が非常に良いので、被切削加工材として最適する。同時に、特別な結晶粒の微細化処理をする必要がないので、チクソーキャスティングやレオキャスティング等を含む半溶融鋳造法や注湯速度の早いダイキャスト、スクイズキャスト、溶湯鍛造、低圧鍛造にとって最適な素材であるといえる。但し、Zn量が過剰であるため初晶がβ相であるか又は凝固直後の相組織がβ単相になると、ZrとP及び/Siとの含有による微細化機能は殆ど発揮されず、効果的な結晶粒の微細化は実現しない。

## 【0052】

また、Mgを含有するものである場合、その含有量は0.005 mass%以上であることが好ましい。すなわち、銅合金原料の一部としてスクラップ材（廃棄伝熱管等）が使用されることが多いが、かかるスクラップ材にはS成分（硫黄成分）が含まれていることから、溶湯のS濃度が高くなつて、ZrがSによって消費される虞れがある。しかし、Zr装入前に、溶湯に0.005 mass%以上のMgを含有させておくと、溶湯中のS成分がMgSの形で除去され或いは固定されることから、上記した問題を生じない。ただし、Mgを過剰に添加すると、Zrと同様に酸化して、酸化物の巻き込み等の鋳造欠陥を生じる。なお、Mnについても、Mgほどではないが、S成分の除去作用がある。

## 【0053】

また、Snも、Znと同様に、単独では微細化効果に与える影響は少ないと、ZrとP及び／又はSiとの存在下では顕著な微細化機能を発揮する。Snは機械的性質（強度等）、耐食性、耐摩耗性を向上させるものであり、更にデンドライトアームを分断させ、結晶粒を粒状化且つ微細化させる機能を有するが、かかる機能はZnの存在下で特に顕著に発揮される。また、Sn添加によって生成する $\gamma$ 相は溶融固化後における結晶粒の成長を抑制し、結晶粒の微細化に寄与する。

## 【0054】

また、Alは湯流れ性の向上及びZrの酸化、硫化ロスの防止を図り、ZrとP及び／又はSiとを共添させることによる鋳造段階における結晶粒の顕著な微細化効果に良好な影響を与える。また、Alは、Snと同様に、デンドライトアームを分断させ、結晶粒を粒状化させる機能を有するものであり、さらに強度、耐摩耗性等も向上させる。

## 【0055】

また、Fe、Ni（場合によってはCr、Co）が含有される場合、これらの含有量は、結晶粒の微細化を図る上で0.5 mass%以下（好ましくは0.25 mass%以下）であることが好ましい。これらの元素は、微細化元素の一種ではあるが、添加による微細化効果の小さなものであるばかりか、一定量を超えて添加するときには、Zr、Pによる結晶粒微細化（時には、Zr、P、Siによる結晶粒微細化）を妨げる妨害元素として機能するものである。すなわち、当該元素の含有量が0.5 mass%を超える場合には、当該元素がZrより優先してPと化合物を生成する結果、Pが消費されて微細な初晶の核となるZr-P化合物が生成されず、Zr及びPの添加による結晶粒の微細化が妨げられる虞れがある。

## 【発明の効果】

## 【0056】

本発明の改質銅合金は、微量のZrとP及び／又はSiとが含有される組成となすことによって、溶融固化時における結晶粒の微細化つまり鋳造構造における結晶粒の微細化をマクロ組織のみならずミクロ組織においても実現するものであり、当該改質銅合金と構成元素を同一とする被改質銅合金（配合量を当該改質銅合金において特定する範囲とするZr、P、Si、Zr、P又はZr、Siを含有する銅合金を除く）に比して、耐力等の特性を大幅に向上させることができる。また、鋳造段階での結晶粒の微細化を実現するものであるから、銅合金そのものの熱間加工性を改善するものであり、鋳造後に圧延、鍛造、押出、伸線等の加工を行なう場合にも、その加工を良好に行なうことができる。

## 【0057】

本発明によれば、鋳造物（砂型鋳造、金型鋳造、低圧鋳造、連続鋳造、ダイキャスト、スクイズ、ロストワックス等の精密鋳造、セミソリッド（半溶融凝固法）又は溶湯鍛造により得られる鋳物製品、鋳塊、インゴット、スラブ等）又はその構成材として好適に使用しうる銅合金を提供することができ、鋳造物の強度向上（被改質銅合金に比して、強度、耐力が10%～20%以上向上し、伸び等についても同等以上となる）、脆さの低減、薄肉化、軽量化、韌性の向上、衝撃特性の向上、延性の向上、鋳造欠陥（ざく巣、ひけ巣、ホール、割れ等）の低減等を図り得て、複雑な形状や極端な大型、小型形状をなすものを含めて高品質の鋳造物を得ることができる。また、本発明によれば、加工物（押出品、圧

延品、鍛造品等)又はその構成材として好適に使用しうる銅合金を提供することができ、特に、熱間加工率が小さい(65~85%以下)ため鋳塊組織が完全に破壊されないことから結晶粒の加工による微細化を図ることができない場合にも、結晶粒が微細で加工性及び物性に優れた加工物を得ることができる。さらに、熱間での変形能に乏しいため、従来の銅合金(被改質銅合金)では熱間加工(熱間圧延、熱間押出、鍛造等)を行い得ないか或いは行き難った条件においても、当該加工を可能とすることができる。このように、本発明の改質銅合金は、鋳造物、加工物又はこれらの構成材として好適に使用することができるものであり、実用的価値の極めて大きいものである。特に、金型鋳造や連続鋳造による鋳造物(鋳物製品)については、被改質銅合金の熱間押出材や抽伸材と同等の結晶粒度、強度を有することから、これら押出材、抽伸材(又はこれらを原材料とする鍛造用素材)の代用品として使用することができ、押出等の加工工程を省略することが可能となり、大幅な製作コストの低減及び省エネルギー化を図ることができる。

#### 【0058】

ところで、従来の微細化手法、例えは冒頭で述べた(B)の微細化手法によっては、結晶粒の微細化を実現できたとしても、ハードスポット(局部的な硬質物)の形成によりバフ仕上面の外観を損なうことになったり、強度が向上しても延性が逆に低下したりする虞れがある。しかし、本発明による結晶粒の微細化ではこのような問題を生じることがなく、結晶粒が微細化されることにより、鋳造物を軽塑性加工(かしめ等)や切削加工した場合にもその加工品表面が美麗で滑らかであり、バフ仕上面も頗る良好である。さらに、本発明により結晶粒を微細化した鋳造物(鋳物製品等)は、脱亜鉛腐食、応力腐食割れ、エロージョンコロージョン等に対する耐食性に極めて優れるものである。

#### 【実施例】

#### 【0059】

表1~表5に示す組成の銅合金No. 1~No. 50並びに銅合金No. 1a~No. 50a(No. 3b、No. 34b、No. 38b及びNo. 38cを含む)を、次のような鋳塊A、B、熱間加工材C、D、E及び鋳物F、Gとして得た。ここに、銅合金No. Xは、銅合金No. Xa、Xb、Xcに含まれない微細化元素群(ZrとP及び/又はSiとからなる)又はその一部の元素を除いて、構成元素を当該銅合金No. Xa、Xb、Xcと同一とする本発明の改質銅合金である。また、銅合金No. Xa、Xb、Xcは、これに含まれない微細化元素群又はその一部の元素を除いて、構成元素を改質銅合金No. Xと同一とする被改質銅合金である。例えは、被改質銅合金No. 1aは、微細化元素群の一部であるZrを含有しない点を除いて、構成元素を改質銅合金No. 1と同一とするものである。また、被改質銅合金No. 38aはZr、Pを含有しない点を除いて、被改質銅合金No. 38bはPを含有しない点を除いて、また被改質銅合金No. 38cはZrを含有しない点を除いて、何れも、改質銅合金No. 38と構成元素を同一とするものである。なお、表1~表17において「No. Ya(No. Xa)」で示す被改質銅合金No. Yaは、改質銅合金No. Xaと同一の銅合金であることを意味している。例えは、表1において「No. 8a(7a)」と表示する被改質銅合金No. 8aは被改質銅合金No. 7aと同一の銅合金である。

#### 【0060】

鋳塊Aは、表1~表5に示す組成の合金材料(No. 48~No. 50及びNo. 48a~50aを除く)を電気炉で溶解した上、200℃に予熱した鉄製鋳型に鋳込むことによって得られた円柱形状(直径: 40mm、長さ: 280mm)のものである。

#### 【0061】

鋳塊Bは、表1~表4に示す組成の合金材料(表13~表15に表示されない合金No.のものを除く)を電気炉で溶解した上、砂型に鋳込むことによって得られた、鋳塊Aと同一の円柱形状(直径: 40mm、長さ: 280mm)のものである。なお、各鋳塊A、Bについては、各々、後述するテストに必要な数を製造した。

#### 【0062】

そして、鋳塊Aについて溶解固化時における初晶及び溶融固化後の常温状態における相

組織を確認すると共に、鋳塊Aの中央部分を切断して、その切断面を硝酸でエッチングした上、そのエッティング面における結晶粒の平均径（平均結晶粒径）を測定した。なお、平均結晶粒径は、それが0.5mm未満のものについては、金属顕微鏡を使用して測定した。その結果は、表6～表10に示す通りであった。また、鋳塊Bについても、同様に、溶解固化時における初晶及び溶融固化後の常温状態における相組織を確認すると共に、鋳塊Bの中央部分を切断して、その切断面を硝酸でエッティングした上、そのエッティング面における結晶粒の平均径（平均結晶粒径）を測定した。その結果は、表13～表15に示す通りであった。

#### 【0063】

また、各鋳塊A、BからJIS Z 2201に規定する10号試験片を採取し、この試験片についてアムスラー型万能試験機による引張試験を行い、耐力（0.2%耐力）、疲労強度、引張強さ及び伸びを測定した。その結果は、表6～表10及び表13～表15に示す通りであった。なお、疲労強度は、鋳塊Bについては測定せず、鋳塊Aについては一部のものについて測定した（測定しないものは表6～表10において表示しないか、空欄としてある）。

#### 【0064】

表6～表10及び表13～表15から明らかなように、改質銅合金は、その殆どが、微細化元素を除いて構成元素を同一とする被改質銅合金に比して、平均結晶粒径が1/10以下に微細化されており、微細化元素を加添することにより、鋳造段階での結晶粒を大幅に微細化できることが理解される。

#### 【0065】

これらのことから理解されるように、鋳造構造の大幅な微細化は、Zr、P、Siの何れかを単独で含有することによっては又はP及びSiを添加することによっては実現することができず、ZrとP及び/又はSiとを含有することによってのみ実現するものであり、特に、Zr、P又はZr、P、Siを含有することによってより顕著な微細化が行われるのである。特に、微細化の程度は、添加される微細化元素により、Zr+Si、Zr+P、Zr+P+Siの順で大きくなっている。

#### 【0066】

ところで、図1、図5、図7、図9、図11及び図13～図17は、改質銅合金No.38～No.47からなる鋳塊Aのエッティング面写真であり、図2～図4、図6、図8、図10及び図12は、被改質銅合金No.38a、No.38b、No.38c及びNo.39a～No.42aからなる鋳塊Aのエッティング面写真である。これら図1～図17から明らかなように、被改質銅合金については鋳造構造におけるミクロ組織が鋳物特有の樹枝状晶たるデンドライト形状となっているが、改質銅合金については鋳造構造におけるマクロ組織及びミクロ組織の何れにおいても微細化が実現されており、デンドライトネットワーク形状ではなく、デンドライトが分断された形状又は円形、橢円形状、十字形状、針状形状若しくは多角形形状をなしており、円形状又はこれに近い非円形状をなしている。

#### 【0067】

また、初晶が $\alpha$ 相であり且つ溶融固化後の常温状態における相組織が面積比率50%以下の $\beta$ 相を有するものである場合には、平均結晶粒径の微細化程度が極めて大きく、 $\beta$ 相が20%以下であって $\beta$ 相が $\kappa$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\mu$ 相に相変化しているものについては当該微細化程度が更に大きい。したがって、鋳造構造の大幅な微細化を実現するためには、このような相組織をなすようにしておくことが好ましい。

#### 【0068】

また、表6～表10と表13～表15とを比較すれば明らかのように、改質銅合金については、鋳塊A、Bの何れにおいても、つまり金型（鉄製鋳型）及び砂型の何れを使用して鋳造した場合にも、平均結晶粒径の微細化にはほとんど差がない。したがって、本発明によれば、鋳造条件に拘らず結晶粒の微細化を図ることができ、既存の鋳造設備をそのまま使用して微細鋳造を実現することが可能となる。

## 【0069】

さらに、表6～表10及び表13～表15から明らかなように、改質銅合金は、これに応する被改質銅合金に比して、耐力等の特性が同等以上となっている。特に、耐力については大幅に向上している。したがって、微量の微細化元素を添加することによっては、銅合金本来の特性に悪影響を及ぼすことが全くなく、むしろ結晶粒の微細化により当該特性が向上することが理解される。

## 【0070】

なお、鋳塊A、Bをバフ仕上したところ、改質銅合金については、何れも、バフ仕上を容易に行なうことができ、ハードスポットの発生もなく、鋳肌面を極めて滑らかにすることができた。

## 【0071】

熱間加工材C、D、Eは、鋳塊Aを750°Cに加熱して所定の押出比、加工率で押出すことによって得られた押出材である。すなわち、熱間加工材Cは、改質銅合金No. 24, No. 25, No. 30, No. 38, No. 45, No. 46及び被改質銅合金No. 24a, No. 25a, No. 30a, No. 38a, No. 38bの鋳塊Aを押出比：4、加工率：75%で押出すことによって得られた直径20mmの丸棒状の押出材であり、熱間加工材Dは、改質銅合金No. 24, No. 25, No. 30, No. 38, No. 45, No. 46及び被改質銅合金No. 24a, No. 25a, No. 30a, No. 38a, No. 38bの鋳塊Aを押出比：9、加工率：89%で押出すことによって得られた直径13.3mmの丸棒状の押出材である。また、熱間加工材Eは、改質銅合金No. 24, No. 25, No. 30, No. 32, No. 34, No. 35, No. 38, No. 45, No. 46及び被改質銅合金No. 24a, No. 25a, No. 30a, No. 32a, No. 34a (No. 35a), No. 34b (No. 35b), No. 38a, No. 38bの鋳塊Aを一辺長さ10mmの断面六角の柱形状に押出すことによって得られた異型材である。

## 【0072】

そして、改質銅合金No. 24, No. 25, No. 30, No. 38及び被改質銅合金No. 24a, No. 25a, No. 30a, No. 38a, No. 38bの各熱間加工材C、Dについて、上記したと同様にして平均結晶粒径を測定すると共に、JIS Z 2201に規定する10号試験片を採取して、この試験片について、アムスラー型万能試験機による引張試験を行って耐力(0.2%耐力)、疲労強度、引張強さ及び伸びを測定した。その結果は、表16に示す通りであった。なお、疲労強度は、No. 24, No. 24aの各熱間加工材C、Dについてのみ測定した。

## 【0073】

また、各熱間加工材C、D、Eについて、表面形態の評価（主としてウロコ状の欠陥の有無）を視覚により行なった。その結果は表17に示す通りであり、表17においては、表面に全く欠陥のないものについては「○」で、一部に欠陥は認められるものの工業生産レベルから問題のないものについては「△」で、表面や角部がうろこ状になっている等、工業生産レベル上、問題のあるものについては「×」で示した。

## 【0074】

表16から明らかなように、被改質銅合金については、加工材C、Dにおける平均結晶粒径は鋳塊Aに比して小さくなっているが、その微細化度は、加工率：89%の加工材Dと加工率：75%の加工材Cとで大きく異なる（加工率が小さい場合には、熱間加工による結晶粒の微細化が効果的に行われない）。一方、改質銅合金については、加工率の小さい(75%)加工材Cと加工率の高い(89%)加工材Dとで、微細化度が殆ど変わらず、鋳塊Aの平均結晶粒径ともさほど変わらない。また、改質銅合金については、加工率の低い加工材Cでも、加工率の高い被改質銅合金加工材Dよりも平均結晶粒径が小さくなっている。さらに、改質銅合金については、鋳塊Aでも、加工率の高い被改質銅合金加工材Dよりも平均結晶粒径が同等以下となっている。

## 【0075】

したがって、本発明によれば、熱間加工を行わない又は行い得ない鋳造物や高い加工率（一般に、80%以上）で加工し得ない加工物についても、結晶粒の微細化による特性の大幅な向上を図ることができる。また、金型鋳造や連続鋳造による鋳造物（鋳物製品）については、被改質銅合金の熱間加工材（押出材等）と同等以上の結晶粒微細化を実現することができ、そのための強度等の面においても、当該熱間加工材の代用品として使用することができ、押出等の加工工程を省略することが可能となり、大幅な製作コストの低減及び省エネルギー化を図ることができる。

#### 【0076】

また、改質銅合金については、熱間加工材C、D、Eの何れにおいても、表面形態についての評価が「○」又は「△」であったが、被改質銅合金No. 1a～No. 37aについては、断面円形の加工材C、Dはともかく、断面が六角形状をなす異型材Eでは、その殆どが「×」の評価であった。このことから、改質銅合金では、鋳塊の結晶粒が微細であるため、押出、圧延等の熱間加工をその加工材形状に拘らず良好に行なうことが理解される。

#### 【0077】

また、前記改質銅合金及び被改質銅合金の一部について、鋳塊Aから採取した試験片を使用して、導電率を測定した。その結果は、表8及び表9に示す通りであった。なお、導電率(% IACS)は、国際標準軟銅の体積比抵抗( $17.241 \times 10 - 9 \mu\Omega \cdot m$ )を当該合金の体積比抵抗で除した値の百分率比である。

#### 【0078】

表8及び表9から明らかなように、改質銅合金の導電率は被改質銅合金の導電率と同等であり（一部は、むしろ、導電率が向上している）、微量の微細化元素（特に、Zr）を加添することによっては、導電率が大きく低下するようなことがないことが理解される。

#### 【0079】

また、一部の改質銅合金及び被改質銅合金について、その耐食性を確認するために、次のようなエロージョンコロージョンテスト、「ISO 6509」に規定される脱亜鉛腐蝕試験及び「JIS H3250」に規定される応力腐蝕割れ試験を行なった。

#### 【0080】

すなわち、鋳塊Aから切り出した試料に、口径2mmのノズルを使用して、30℃の温度条件下で3%の食塩水を11m/sの流速で当てて、エロージョンコロージョンテストを行ない、48時間が経過した後の腐食減量を測定した。その結果は、表8に示す通りであった。

#### 【0081】

また、「ISO 6509」の脱亜鉛腐蝕試験については、鋳塊Aから採取した試料を、暴露試料表面が当該押出材の押し出し方向に対して直角となるようにしてフェノール樹脂材に埋込み、試料表面をエメリー紙により1200番まで研磨した後、これを純水中で超音波洗浄して乾燥した。かくして得られた被腐蝕試験試料を、1.0%の塩化第2銅2水和塩( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ )の水溶液(12.7g/l)中に浸漬し、75℃の温度条件下で24時間保持した後、水溶液中から取出して、その脱亜鉛腐蝕深さの最大値（最大脱亜鉛腐蝕深さ）を測定した。その結果は、表5～表8に示す通りであった。

#### 【0082】

また、「JIS H3250」の応力腐蝕割れ試験については、鋳塊Aから採取した板状の試料（幅：10mm、長さ：60mm、厚さ：5mm）を、45°をなすV字状（屈曲部アール：5mm）に折曲する（引張残留応力を付加する）と共に脱脂、乾燥処理を施した上で、12.5%のアンモニア水（アンモニアを等量の純水で薄めたもの）を入れたデシケータ内のアンモニア雰囲気(25℃)中に保持させた。そして、所定の保持時間（暴露時間）が経過した時点で、試料をデシケータから取り出して、10%の硫酸で洗浄した上、当該試料の割れの有無を拡大鏡(10倍)で観察し、判定した。その結果は、表8～表10に示す通りであった。表8～表10においては、アンモニア雰囲気中の保持時間が2時間である場合に明瞭な割れが認められたものについては「××」で、2時間経過時

においては割れが認められなかつたが、8時間経過時においては明瞭な割れが認められたものについては「×」で、8時間経過時においては割れが認められなかつたが、24時間経過時においては明瞭な割れが認められたものについては「△」で、24時間経過時においても割れが全く認められなかつたものについては「○」で示した。

#### 【0083】

以上のような耐食性確認試験を行なつた結果、表8～表10に示す如く、改質銅合金は、何れも、被改質銅合金と同等又はそれ以上の耐食性を有することが確認された。

#### 【0084】

鋳物Fは、表5に示す改質銅合金No. 48, No. 49及びこれらに対応する被改質銅合金No. 48a(又はNo. 49a)の実鋳物として実操業の低圧鋳造によって得たものであり、図18に示す如く、一対の水道メータ本体を有するものである。

#### 【0085】

そして、鋳物Fについて、溶解固化時における初晶及び溶融固化後の常温状態における相組織を確認すると共に、図18に示す如く、水道メータ本体の流入出口部Aを切斷して、その切斷面を硝酸でエッティングした上、そのエッティング面における結晶粒の平均径(平均結晶粒径)を前記同様にして測定すると共に、当該エッティング面を図19～図21に示す如く、写真撮影した。また、図18に示す如く、鋳物Fの湯道部Bから採取したJIS

Z 2201に規定する10号試験片を採取し、この試験片について、アムスラー型万能試験機による引張試験を行つて耐力(0.2%耐力)、引張強さ及び伸びを測定した。これらの結果は、表11に示す通りであった。

#### 【0086】

表1.1及び図19～図21から明らかなように、鋳物Fについても、改質銅合金は、被改質銅合金に比して、結晶粒が大幅に微細化されており、また耐力、引張強さ及び伸びの何れについても向上している。したがつて、鋳塊Aについて前述した改質銅合金の特性、利点は、実鋳物についてもそのまま担保されることが確認された。

#### 【0087】

また、実鋳物Fの底部Cを切離して、図22に示す如く、その切離部分の内面におけるひけ部Dを観察すると共に、ひけ部Dの断面(図22のE-E線に沿う断面)を観察したところ、改質銅合金No. 48及びNo. 49については、図23、図24及び図25、図26に示す如く、ひけ部Dの表面は極めて滑らかであり欠陥もなかつたが、被改質銅合金No. 48a(No. 49a)については、図27、図28に示す如く、ひけ部Dに明瞭な欠陥が存在しており、又ひけの深さが深く、改質銅合金の鋳造性は被改質銅合金に比して大幅に向上することが確認された。

#### 【0088】

また、表2～表5に示す組成の銅合金材料(その一部)を使用してターターテスト(tatur shrinkage test)を行い、内ひけ部分の形態及びその近傍におけるボロシティ、ホール、ざく巣等の欠陥の有無により、鋳造性を評価した。鋳造性の評価は、図29(A)に示す如く、内ひけ部分の形態が滑らかで且つその最終凝固部においてボロシティ等の欠陥が生じていないものを「良」とし、同図(C)に示す如く、内ひけ部分の形態が滑らかでなく顕著な凹凸形状をなしており且つその最終凝固部においてボロシティ等の欠陥が明瞭に生じたものを「不良」とし、同図(B)に示す如く、「良」とも「不良」とも評価し得ない中間のものを「やや不良」とした。その結果は、表17に示す通りであった。表5においては、「良」を「○」で、「やや不良」を「△」で、また「不良」を「×」で示してある。なお、銅合金No. 48, No. 49及びNo. 48a(No. 49a)については、上記した鋳物Fを鋳造するに使用した溶湯をそのまま使用してターターテストを行つた。その結果は、表17及び表18に示す通りであった。

#### 【0089】

表17及び表18に示すターターテストの結果から明らかなように、改質銅合金については、その極く一部が「やや不良」であるものの、その大部分は「良」であった。一方、被改質銅合金については、「不良」も含めて区々であり、改質銅合金は、被改質銅合金に

比して、結晶粒の微細化により鋳造性が極めて優れるものであることが確認された。また、表17から明らかなように、鋳物Fの溶湯を使用して行ったNo. 49及びNo. 48a (No. 49a)についてのターターテストは、実鋳物Fと略同様の結果が得られることが理解される。すなわち、かかるターターテストは低圧鋳造、金型鋳造、砂型鋳造等と同等の鋳造手法であることから、改質銅合金については、一般的な鋳造においては勿論、低圧鋳造等においても欠陥のない高品質の鋳造物を得ることが理解される。したがって、改質銅合金については、欠陥がなく極めて高品質の鋳造物を得られることが理解される。

#### 【0090】

鋳物Gは、表5に示す改質銅合金No. 50及び被改質銅合金50aを原料として実操業により得た大型鋳造物（厚み：190mm、幅900mm、長さ：3500mmのインゴット）である。

#### 【0091】

鋳物Gについて、溶解固化時における初晶及び溶融固化後の常温状態における相組織を確認し、また当該鋳物Gを切断して、その切断面を硝酸でエッチングした上、そのエッチング面における結晶粒の平均径（平均結晶粒径）を前記同様にして測定すると共に、当該エッチング面を図30及び図31に示す如く、写真撮影した。また、鋳物Gから採取したJIS Z 2201に規定する10号試験片を採取し、この試験片について、アムスラー型万能試験機による引張試験を行って耐力（0.2%耐力）、引張強さ及び伸びを測定した。これらの結果は、表12に示す通りであった。

#### 【0092】

表12及び図30、図31から明らかなように、大型の鋳物Gについても、小型の鋳物Fと同様に、改質銅合金は、被改質銅合金に比して、結晶粒が大幅に微細化されており、また耐力、引張強さ及び伸びの何れについても向上している。したがって、鋳塊A及び小型鋳物Fについて前述した改質銅合金の特性、利点は、大型鋳物についてもそのまま担保されることが確認された。

#### 【0093】

以上のように、本発明の改質銅合金は、ZrとP及び/又はSiとを微量添加することにより、これらの微細化元素又はその一部を含有しない点を除いて構成元素を同一とする被改質銅合金に比して、溶融固化時の結晶粒径及び加工後の結晶粒径を大幅に小さくすることができ、その結果、被改質銅合金が本来有する特性を何ら損なうことなく、むしろ、その特性を向上させることができるものである。

#### 【0094】

本発明によれば、Zr+P、Zr+Si、Zr+P+Siを含有しない銅合金（被改質銅合金）であれば、その組成の如何に拘らず、当該銅合金に含有されない微量のZr、P、Siを加添することにより、当該銅合金を上記した如く効果的に改質することができる。例えば、表19に示す被改質銅合金No. 101～No. 124については、これに含有されないZr、Zr+P、Zr+Si又はZr+P+Siを加添させることによって、溶融固化時における結晶粒が微細化した銅合金（本発明の改質銅合金）に改質することができる。

#### 【0095】

すなわち、被改質銅合金No. 101は、表19～表21に示す配合量でCuとSiとZnとP、Sn、Sb、As、Pb、Bi、Se、Te、Mg、Al、B、Ti、C、Mn、Ni、Cr、Feから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Pを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でZrを加添することにより、またPを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr又はZr+Pを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。Mn及び/又はNiを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には、 $Mn_x Si_y$ 及び/又は $Ni_x Si_y$ の形でSiが消費されるため、これらの含有量を、 $1.8 + (1/3)([Mn] + [Ni]) \leq [Si] \leq 3.5 + (1/3)([Mn] + [Ni])$ の関係が成立するように決定しておくことが好ましい。なお、Cuの配合量は、65～92mass%であることが

好ましく、69～79 mass %であることがより好ましい。また、Znの配合量は、4～33 mass %であることが好ましく、16～28 mass %であることがより好ましい。また、結晶粒の微細化が効果的に行われるためには、溶融固化後の常温状態における相組織が、 $\alpha$ 相、 $\kappa$ 相、 $\gamma$ 相の各面積比率が $\alpha$ 相：30～90%（好ましくは40～85%）， $\kappa$ 相：0～60%（好ましくは0～55%）， $\gamma$ 相：0～45%（好ましくは0～35%）であること、 $\kappa$ 、 $\gamma$ 相の合計面積比率が5%～70%（好ましくは10～65%）であること、及び $\alpha$ 相、 $\kappa$ 相、 $\gamma$ 相の合計面積比率が80%～100%（好ましくは85～100%）であること、の条件を満足することが好ましい。

#### 【0096】

また、被改質銅合金No. 102は、表19～表21に示す配合量でCuとSiとZnとP、Sn、Sb、As、Pb、Bi、Se、Te、Mg、Al、Mn、Ni、Co、Cから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Pを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でZrを加添することにより、またPを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr又はZr+Pを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。なお、Cuの配合量は、65～92 mass %であることが好ましく、78～92 mass %であることがより好ましい。また、Znの配合量は、4～33 mass %であることが好ましく、4～16 mass %であることがより好ましい。また、結晶粒の微細化が効果的に行われるためには、溶融固化後の常温状態における相組織が、 $\alpha$ 相、 $\kappa$ 相の各面積比率が $\alpha$ 相：5～60%， $\kappa$ 相：40～95%であること、及び $\kappa$ 、 $\gamma$ 相の合計面積比率が85%～100%であること、の条件を満足することが好ましい。

#### 【0097】

また、被改質銅合金No. 103は、表19～表21に示す配合量でCuとSiとZnとSn、Sb、As、P、Mg、Al、B、C、Ni、Fe、Coから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Pを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でZrを加添することにより、またPを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr又はZr+Pを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。なお、Cuの配合量は、61～92 mass %であることが好ましく、65～92 mass %であることがより好ましい。また、Znの配合量は、4～33 mass %であることが好ましい。

#### 【0098】

また、被改質銅合金No. 104は、表19～表21に示す配合量でCuとZnとSn、Sb、P、As、Pb、Bi、Se、Te、Mg、Al、B、Ti、Ni、Feから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Pを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でZr又はZr+Siを加添することにより、またPを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr+P、Zr+Si又はZr+P+Siを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。なお、Cuの配合量は、61～92 mass %であることが好ましく、Znの配合量は、8～38 mass %であることが好ましい。

#### 【0099】

また、被改質銅合金No. 105は、表19～表21に示す配合量でCuとZnとPb及び／又はBiとP、Sn、Sb、As、Se、Te、Mg、Al、B、Mn、Ni、Feから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Pを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でZr又はZr+Siを加添することにより、またPを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr+P、Zr+Si又はZr+P+Siを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。なお、Cuの配合量は60～88 mass %であることが好ましく、60～66 mass %であることがより好ましい。また、Znの配合量は、8～38 mass %であることが好ましく、31～39 mass %であることがより好ましい。

#### 【0100】

また、被改質銅合金No. 106は、表19～表21に示す配合量でCuとZnとSnとPb及び／又はBiとP, Sb, As, Se, Te, Mg, Al, Ti, Niから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Pを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でZr又はZr+Siを加添することにより、またPを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr+P, Zr+Si又はZr+P+Siを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。なお、Cuの配合量は、61～92mass%であることが好ましく、78～92mass%であることがより好ましい。また、Znの配合量は4～16mass%であることが好ましい。

#### 【0101】

また、被改質銅合金No. 107は、表19～表21に示す配合量でCuとZnとMnとSiとNi, Pb, Bi, Alから選択された1種以上の元素とP, Sb, As, Se, Te, Mg, B, Ti, C, Fe, Coから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Pを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でZrを加添することにより、またPを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr又はZr+Pを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。なお、Cuの配合量は、58～75mass%であることが好ましく、58～70mass%であることがより好ましい。また、Znの配合量は、8～38mass%であることが好ましく、20～38mass%であることがより好ましい。

#### 【0102】

また、被改質銅合金No. 108は、表19～表21に示す配合量でCuとZnとSnとP, Sb, As, Pb, Bi, Se, Te, Mg, Al, B, Ti, Ni, Feから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Pを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でZr又はZr+Siを加添することにより、またPを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr+P, Zr+Si又はZr+P+Siを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。なお、Cuの配合量は61～92mass%であることが好ましく、Znの配合量は4～38mass%であることが好ましい。

#### 【0103】

また、被改質銅合金No. 109は、表19～表21に示す配合量でCuとZnとAlとP, Sn, Sb, As, Pb, Bi, Se, Te, Mg, Al, B, Mn, Ni, Co, Feから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Pを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でZr又はZr+Siを加添することにより、またPを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr+P, Zr+Si又はZr+P+Siを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。なお、Cuの配合量は61～92mass%であることが好ましく、Znの配合量は8～38mass%であることが好ましい。

#### 【0104】

また、被改質銅合金No. 110は、表19～表21に示す配合量でCuとZnとNiとSn, Sb, As, Mg, Al, Ti, C, Mn, Cr, Coから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、前記した配合量でZr+P, Zr+Si又はZr+P+Siを加添することにより、本発明の改質銅合金となすことができる。なお、Cuの配合量は、58～75mass%であることが好ましく、58～70mass%であることがより好ましい。また、Znの配合量は、8～38mass%であることが好ましく、10～37mass%であることがより好ましい。

#### 【0105】

また、被改質銅合金No. 111は、表19～表21に示す配合量でCuとPとCoとZn, Sn, Mg, Al, Ti, Ni, Co, Feから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、前記した配合量でZr又はZr+Siを加添することにより、本発明の改質銅合金となすことができる。

### 【0106】

また、被改質銅合金No. 112は、表19～表21に示す配合量でCuとSnとNiとP, Zn, Pb, Te, Mg, Al, B, Ti, Mn, Ni, Co, Feから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Pを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でZr又はZr+Siを加添することにより、またPを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr+P, Zr+Si又はZr+P+Siを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。

### 【0107】

また、被改質銅合金No. 113は、表19～表21に示す配合量でCuとMgとP, Zn, Sn, Al, Tiから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Pを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でZr又はZr+Siを加添することにより、またPを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr+P, Zr+Si又はZr+P+Siを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。

### 【0108】

また、被改質銅合金No. 114は、表19～表21に示す配合量でCuとSiとNiとP, Zn, Sn, Mg, Al, B, Ti, C, Mn, Cr, Coから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Pを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でZrを加添することにより、またPを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr又はZr+Pを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。

### 【0109】

また、被改質銅合金No. 115は、表19～表21に示す配合量でCuとSnとP, Zn, Sb, Mg, Al, Ti, Mn, Ni, Cr, Coから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Pを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でZr又はZr+Siを加添することにより、またPを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr+P, Zr+Si又はZr+P+Siを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。

### 【0110】

また、被改質銅合金No. 116は、表19～表21に示す配合量でCuとSnとPb及び／又はBiとP, Zn, Sb, Se, Mg, Al, Ti, Mn, Niから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Pを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でZr又はZr+Siを加添することにより、またPを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr+P, Zr+Si又はZr+P+Siを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。

### 【0111】

また、被改質銅合金No. 117は、表19～表21に示す配合量でCuとPb及び／又はTeとP, Zn, Sn, Te, Mg, Al, Ti, Ni, Feから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Pを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でZr又はZr+Siを加添することにより、またPを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr+P, Zr+Si又はZr+P+Siを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。

### 【0112】

また、被改質銅合金No. 118は、表19～表21に示す配合量でCuとSiとZn, P, Sn, Mg, Al, Ti, Mn, Ni, Crから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Pを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でZrを加添することにより、またPを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr又はZr+Pを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。

### 【0113】

また、被改質銅合金No. 119は、表19～表21に示す配合量でCuとTiとZn, Sn, Mg, Al, C, Niから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、前記した配合量でZr+P, Zr+Si又はZr+P+Siを加添することにより、本発明の改質銅合金となすことができる。

#### 【0114】

また、被改質銅合金No. 120は、表19～表21に示す配合量でCuとBeとZr, Zn, Sn, Mg, Al, Ti, Ni, Coから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Zrを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でP, Si又はP+Siを加添することにより、またZrを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr+P, Zr+Si又はZr+P+Siを加添することにより、本発明の改質銅合金となすことができる。

#### 【0115】

また、被改質銅合金No. 121は、表19～表21に示す配合量でCuとAlとSi, Zn, Sn, Pb, Bi, Se, Te, Mg, Ti, C, Mn, Ni, Co, Feから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Siを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でZr又はZr+Pを加添することにより、またSiを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr+P, Zr+Si又はZr+P+Siを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。

#### 【0116】

また、被改質銅合金No. 122は、表19～表21に示す配合量でCuとNiとZn, Sn, Mg, Al, B, Ti, C, Mn, Cr, Co, Feから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、前記した配合量でZr+P, Zr+Si又はZr+P+Siを加添することにより、本発明の改質銅合金となすことができる。

#### 【0117】

また、被改質銅合金No. 123は、表19～表21に示す配合量でCuとCrとZr, Zn, Sn, Mg, Al, Ti, Ni, Co, Fe, Agから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Zrを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でP, Si又はP+Siを加添することにより、またZrを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr+P, Zr+Si又はZr+P+Siを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。

#### 【0118】

また、被改質銅合金No. 124は、表19～表21に示す配合量でCuとCrとP, Zn, Sn, Mg, Al, Ti, Ni, Co, Fe, Agから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、Pを被改質銅合金の必須元素として選択する場合には前記した配合量でZr又はZr+Siを加添することにより、またPを被改質銅合金の必須元素として選択しない場合には前記した配合量でZr+P, Zr+Si又はZr+P+Siを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。

#### 【0119】

また、被改質銅合金No. 125は、表19～表21に示す配合量でCuとZrとZn, Sn, Mg, Al, Ti, Fe, Agから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、前記した配合量でP, Si又はP+Siを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。

#### 【0120】

また、被改質銅合金No. 126は、表19～表21に示す配合量でCuとPとZn, Sn, Mg, Al, Ti, Fe, Agから選択された1種以上の元素とを含有してなるもので、前記した配合量でZr又はZr+Siを加添させることにより、本発明の改質銅合金となすことができる。

#### 【0121】

なお、CuとZnとSi, Al, X(Sn, Sb, As, Mg等から選択される1種以

上の元素)、Y(Pb, Bi, Se, Te, Fe, Ni, Cr等から選択される1種以上の元素)から選択される1種以上の元素とからなり且つZnを3mass%以上含有する銅合金No.101～No.110を、これにZr、Zr+P、Zr+Si又はZr+P+Siを加添することにより、溶融固化時の結晶粒を微細化した改質銅合金に効果的に改質するためには、Zn以外の元素の含有量相互に、 $60 \leq [Cu] - 3.5 \times [Si] - 1.8 \times [Al] - 0.5 \times [X] + 0.5 \times [Y] + a \times [Mn] \leq 90$ (好ましくは $61 \leq [Cu] - 3.5 \times [Si] - 1.8 \times [Al] - 0.5 \times [X] + 0.5 \times [Y] + a \times [Mn] \leq 88$ 、あることが好ましく、より好ましくは $62 \leq [Cu] - 3.5 \times [Si] - 1.8 \times [Al] - 0.5 \times [X] + 0.5 \times [Y] + a \times [Mn] \leq 72$ 、最適には $64 \leq [Cu] - 3.5 \times [Si] - 1.8 \times [Al] - 0.5 \times [X] + 0.5 \times [Y] + a \times [Mn] \leq 68$ )の関係を有することが好ましい。但し、上式において、aは[Mn]と[Si]との関係によって定められる値であり、Mn量が0.5mass%以上であって且つ $0.2 \times [Si] \leq [Mn] \leq 3.5 \times [Si]$ のときはa=2とし、これ以外の場合にはa=0.5とする。

#### 【産業上の利用可能性】

##### 【0122】

本発明の改質銅合金は、鋳造性、導電性、熱伝導性、高機械的性質が要求される一般的機械部品、高度の導電性、熱伝導性が要求される電気用ターミナル、コネクタ、ロウ付けを容易に行い得ることが要求される電気部品、鋳造が容易であることが要求される計器部品、機械的性質に優れることが要求される給排水金具、建築用金具、日用品・雑貨品、強度、硬度が高いこと及び耐食性、じん性に優れることが要求される船用プロペラ、軸受、弁座、弁棒、締め付け金具、クランプ、高度の強度、硬度、耐摩耗性が要求されるバルブ、ステム、ブッシュ、ウォームギヤ、耐圧性、耐摩耗性、被削性、鋳造性が要求されるバルブ、ポンプ胴体、羽根車、給水栓、水道用弁、継手、スプリンクラー、コック、水道メータ、止水栓、スリーブ、硬度及び耐摩耗性に優れることが要求される摺動部品、油圧シリンダ、シリンドラ、歯車、釣り用リール、強度、耐食性、耐摩耗性に優れることが要求されるボルト、ナット、単純形状の大型鋳物に適し且つ高い強度と耐食性、耐摩耗性に優れることが要求される化学用機械部品、耐圧性、耐摩耗性、被削性に優れることが要求されるバルブシュー、袋ナット、ヘッダー給水栓部品、展延性、耐疲労性、耐食性が要求される摺動片軸受、耐食性、耐海水性が要求される熱交換器、熱交換器用管板、船舶用部品、被削性、展延性に優れることが要求されるスピンドル等として又はその構成材として好適に使用することができる。

##### 【0123】

【表 1】

銅合金No.	合金組成 (mass%)												
	Cu	Zr	P	Si	Zn	Sn	Mg	Pb	Bi	Ni	Cr	Co	Ag
1	99.87	0.040	0.04										0.05
1a	99.91		0.04										0.05
2	99.40	0.150	0.05							0.40			
2a	99.45	0.150								0.40			
3	99.38	0.030	0.09		0.08	0.1						0.3	
3a	99.47	0.030			0.08	0.1						0.3	
3b	99.41		0.09		0.08	0.1						0.3	
4	99.32	0.040	0.04				0.600						
4a	99.36		0.04				0.600						
5	97.49	0.030	0.08		0.10	1.5				0.8			
5a	97.32		0.08		0.10	1.5				1			
6	97.58	0.030	0.09			2.2	0.003			0.1			
6a	97.62		0.08			2.2	0.003			0.1			
7	95.80	0.019	0.08			4.1							
7a	95.81		0.09			4.1							
8	95.70	0.007	0.09	0.10		4.1							
8a(7a)	95.81		0.09			4.1							
9	93.91	0.045	0.05		0.30	4.5		1.2					
9a	93.84	0.060			0.30	4.6		1.2					
10	94.30	0.030	0.07			4.5			1.1				
10a	94.35	0.050				4.5			1.1				

【0 1 2 4】

【表2】

銅合金No.	合金組成 (mass %)									C
	Cu	Zr	P	Si	Zn	Sn	Mg	Ti	Al	
11	99.44	0.030	0.03				0.005			0.5
11a	99.47		0.03				0.005			0.5
12	98.91	0.040	0.03	0.52			0.004			0.5
12a(11a)	99.47		0.03				0.005			0.5
13	99.77	0.040	0.07							0.1
13a	99.85		0.05							0.1
14	96.78	0.050	0.07				3.1			
14a	96.90						3.1			
15	97.81	0.040	0.05				0.1	0.10		1.9
15a	97.90						0.1	0.10		1.9
16	91.90	0.040	0.06							
16a	91.96	0.040					8.00			
17	96.43	0.050	0.07	0.70	0.10					
17a	96.41		0.06	0.80	0.08					
18	81.00	0.017	0.06	3.80	15.12					
18a	81.20			3.80	15.00					
19	81.30	0.040		3.90	14.76					
19a(18a)	81.20			3.80	15.00					
20	89.00	0.030	0.05	0.50	8.12	2.2				0.1
20a	87.80		0.05	1.90	9.88	0.3				0.07

【0125】

【表3】

銅合金No.	合金組成 (mass %)								
	Cu	Zr	P	Si	Zn	Sn	Pb	Bi	Al
21	60.90	0.030	0.07		39.00				
21a	60.80				39.20				
22	76.70	0.016	0.11	3.00	19.37	0.8			
22a	76.90		0.10	3.00	19.20	0.8			
23	74.70	0.018	0.09	3.50	20.24		0.15	0.2	1.1
23a	75.10		0.08	3.50	19.87		0.15	0.2	1.1
24	64.70	0.020	0.06		35.22				
24a	64.50				35.50				
24b	59.20	0.028	0.07		40.70				
25	63.50	0.015	0.08		34.95			1.2	0.2
25a	63.20				35.25			1.1	0.4
26	87.50	0.018	0.09	0.33	5.29	4.6	2.1		0.07
26a	83.60		0.07		4.66	5.8	5.8		0.07
27	87.30	0.045	0.07		5.49	5.2	1.3		0.6
27a	87.50	0.045			5.46	5.1	1.3		0.6
28	84.40	0.020	0.06	0.25	5.57	4.5	5.20		
28a	88.00		0.05		4.95	3.5	3.50		
29	88.00	0.045	0.08		4.38	5.5	1.80		0.2
29a	88.10	0.070			4.23	5.6	1.80		0.2
30	63.40	0.020	0.07		35.71	0.8			
30a	63.20				0.05	35.65	1.1		

【表4】

銅合金No.	合金組成 (mass %)														
	Cu	Zr	P	Si	Zn	Sn	Pb	Bi	Al	Mn	Ni	Te	Sb	Mg	As
31	70.00	0.010	0.09	0.50	28.40					1.0					
31a	70.50	0.040			28.46					1.0					
32	63.40	0.020	0.07	0.90	30.61		1.70		0.70	2.6		0.005			
32a	63.60	0.08	1.00	30.51	1.80			0.60	2.4			0.006			
33	62.20	0.045	0.06	0.90	32.60			1.2		2.6	0.4				
33a	61.80		0.80	33.50			1.2		2.4	0.3					
34	64.40	0.016	0.07		32.31	1.3	1.7		0.15			0.05	0.007		
34a	63.90		0.07		32.44	1.2	2.2		0.13			0.05	0.007		
34b	64.20	0.050			32.65	1.3	1.6		0.14			0.05	0.007		
35	62.60	0.019	0.07		34.31	1.2	1.6		0.14			0.05	0.007		
35a(34a)	63.90		0.07		32.44	1.2	2.2		0.13			0.05	0.007		
35b(34b)	64.20	0.050			32.65	1.3	1.6		0.14			0.05	0.007		
36	76.00	0.025	0.06		21.87				2.00			0.05			
36a	76.20	0.050			21.80				1.90			0.05			
37	58.20	0.035	0.05		29.17				0.04	12.5		0.0007			
37a	58.50	0.050			28.82				0.03	12.6		0.0006			
38	65.00	0.019	0.09		34.89										
38a	65.00				35.00										
38b	65.00	0.024			34.98										
38c	65.00		0.09		34.91										
39	66.50	0.020			0.50	32.98									
39a	66.50				0.50	33.00									
40	66.50	0.012	0.10	0.50	32.89										
40a	66.50		0.09	0.50	32.91										

[ 0 1 2 7 ]

【表 5】

銅合金No.	合金組成 (mass %)											
	Cu	Zr	P	Si	Zn	Sn	Pb	Bi	Al	Cr	Te	Ti
41	99.50	0.200	0.06							0.26		0.08
41a	99.40	0.270								0.25		0.08
42	98.60	0.021	0.05							0.59		
42a	99.30		0.04							0.57		
43	75.80	0.010	0.10	3.00	21.09							
44	76.10	0.005	0.05	3.00	20.85							
45	65.00	0.010	0.10		32.09	0.5	1.0		0.3			
46	66.00	0.010	0.10	0.30	32.59		1.0					
47	86.60	0.040	0.10		7.76	4.0		1.5				
48	76.70	0.008	0.08	3.06	20.15							
48a	76.60		0.08	3.05	20.27							
49	76.60	0.004	0.08	3.07	20.25							
49a(48a)	76.60		0.08	3.05	20.27							
50	75.80	0.019	0.08	3.10	21.00							
50a	75.80		0.08	3.10	21.02							

【0128】

【表 6】

銅合金No.	鋳塊A						
	平均結晶粒径 (mm)	溶融固化 時の初晶	溶融固化後の常 温状態の相組織	耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	疲労強度 (N/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
1	0.25	α	α	45	73	213	35
1a	3	α	α	22	40	192	32
2	0.3	α	α	62		243	26
2a	2	α	α	40		215	22
3	0.15	α	α	62	98	255	28
3a	2	α	α	38	53	223	26
3b	3	α	α	34	50	216	26
4	0.3	α	α	49		225	28
4a	3	α	α	32		201	27
5	0.3	α	α	77	90	233	32
5a	1.5	α	α	54	69	221	32
6	0.1	α	α	62		232	34
6a	1.5	α	α	42		210	33
7	0.07	α	α	104	137	282	36
7a	1.2	α	α	61	80	243	34
8	0.09	α	α	85		269	34
8a(7a)	1.2	α	α	55		243	34
9	0.07	α	α	100		275	30
9a	1.2	α	α	60		248	26
10	0.06	α	α	105		269	28
10a	1.2	α	α	62		232	22

【0129】

【表7】

銅合金No.	鋳塊A						
	平均結晶粒径 (mm)	溶融固化 時の初晶	溶融固化後の常 温状態の相組織	耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	疲労強度 (N/mm <sup>2</sup> )
11	0.1	$\alpha$	$\alpha$	52	233	30	85
11a	2.5	$\alpha$	$\alpha$	31	204	26	46
12	0.09	$\alpha$	$\alpha$	56	238	28	87
12a(11a)	2.5	$\alpha$	$\alpha$	30	204	26	46
13	0.3	$\alpha$	$\alpha$	35	206	34	
13a	3	$\alpha$	$\alpha$	22	199	34	
14	0.1	$\alpha$	$\alpha$	240	695	22	
14a	1.2	$\alpha$	$\alpha$	170	630	19	
15	0.1	$\alpha$	$\alpha$	265	723	24	
15a	1.2	$\alpha$	$\alpha$	193	660	23	
16	0.07	$\alpha$	$\alpha + \beta$	170	536	28	
16a	2	$\alpha$	$\alpha + \beta$	115	472	26	
17	0.2	$\alpha$	$\alpha$	100	296	25	
17a	1.5	$\alpha$	$\alpha$	79	277	24	
18	0.05	$\alpha$	$\alpha + \kappa$	275	525	28	
18a	1.5	$\alpha$	$\alpha + \kappa$	199	460	26	
19	0.12	$\alpha$	$\alpha + \kappa + \gamma$	226	484	27	
19a(18a)	1.5	$\alpha$	$\alpha + \kappa$	199	460	26	
20	0.06	$\alpha$	$\alpha$	105	306	28	
20a	1.5	$\alpha$	$\alpha$	73	264	27	

【0 1 3 0】

【表 8】

銅合金No.	鋳塊A										(96 I ACS)	
	平均結晶粒径 (mm)	溶融固化 時の初晶 温状態の相組織	溶融固化後の常 温状態の相組織		耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	疲労強度 (N/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	最大腐食深さ (μm)	耐応力腐 食割れ性		
			α (5%)	α + β								
21	0.25	α (5%)	α + β	62			302	30				
21a	2	α (5%)	α + β	50			296	30				
22	0.03	α	α + κ + γ	280	258	508	27	10未満	○	7.9		
22a	1.5	α	α + κ + γ	172	166	436	25	20	○	9.1		
23	0.03	α	α + κ + γ	310	285	605	26					
23a	1.2	α	α + κ + γ	218	192	496	24					
24	0.06	α	α + β	91	123	308	36			△		
24a	3	α	α + β	43	75	274	32			× ×		
24b	4	β	α + β	47	68	285	28			× ×		
25	0.04	α	α + β	104		303	32			9.8		
25a	2	α	α + β	50		276	27			11.3		
26	0.04	α	α + δ	125	135	268	24					
26a	1.5	α	α + δ	64	70	185	12					
27	0.06	α	α + δ	114		262	23					
27a	1	α	α + δ	67		212	14					
28	0.04	α	α + δ	136	144	272	24					
28a	1.5	α	α + δ	60	62	222	21					
28	0.09	α	α + δ	100		269	27			7.1		
29	1.2	α	α + δ	67		238	25			8.0		
30	0.07	α	α + β + γ	103		322	35	90	△	9.2		
30a	1.5	α	α + β + γ	62		298	32	240	×	10.4		

鋳塊 A								
銅合金No.	平均結晶粒径 (mm)	溶融固化 時の初晶	溶融固化後の常 温状態の相組織	耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	疲労強度 (N/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	最大腐食深さ (μm)
31	0.04	α	α	142		332	28	
31a	1.5	α	α	65		279	28	
32	0.06	α	α+β	183	208	465	30	△
32a	1.2	α	α+β	105	155	397	28	×
33	0.05	α	α+β	181		452	28	
33a	2	α	α+β	105		384	22	
34	0.03	α	α+β+γ	145	150	343	29	80
34a	1.2	α	α+β+γ	59	78	300	26	210
34b	1.0	α	α+β+γ	63	85	305	26	330
35	0.08	α (10%)	α+β+γ	100	130	332	26	
35a(34a)	1.2	α	α+β+γ	60	79	303	26	
35b(34b)	1.0	α	α+β+γ	64	88	308	26	
36	0.05	α	α	153	162	392	34	○
36a	1.2	α	α	81	108	346	34	△
37	0.15	α	α	111		342	28	
37a	1.2	α	α	90		333	26	
38	0.06	α	α+β	90	121	306	38	90
38a	3	α	α+β	43	73	269	32	380
38b	1.2	α	α+β	49	78	276	36	300
38c	2	α	α+β	46	75	271	33	180
39	0.1	α	α+β	87	103	312	40	△
39a	2.5	α	α+β	50	83	284	34	26
40	0.06	α	α+β	99		316	39	△
40a	2.5	α	α+β	50		285	35	20

[表 9]

鋳塊 A							
銅合金No.	平均結晶粒径 (mm)	溶融固化 時の初晶 温状態の相組織	溶融固化後の常 温状態の相組織	耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	疲労強度 (N/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
41	0.5	$\alpha$	$\alpha'$	58		250	28
41a	4	$\alpha$	$\alpha$	44		232	25
42	0.08	$\alpha$	$\alpha$	63	95	236	34
42a	2.5	$\alpha$	$\alpha$	32	50	213	31
43	0.015	$\alpha$	$\alpha + \kappa + \gamma$	303	270	526	32
44	0.03	$\alpha$	$\alpha + \kappa + \gamma$	279	236	500	33
45	0.03	$\alpha$	$\alpha + \beta$	146	160	353	34
46	0.06	$\alpha$	$\alpha + \beta$	102	128	324	35
47	0.03	$\alpha$	$\alpha$	144	156	286	24

【0 1 3 3】

【表 1 1】

銅合金No.	鋳物 F						
	平均結晶粒径 (mm)	溶融固化 時の初晶	溶融固化後の常 温状態の相組織	耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	疲労強度 (N/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
48	0.02	$\alpha$	$\alpha + \kappa + \gamma$	289		528	32
48a	0.4	$\alpha$	$\alpha + \kappa + \gamma$	194		441	30
49	0.02	$\alpha$	$\alpha + \kappa + \gamma$	285		523	33
49a(48a)	0.4	$\alpha$	$\alpha + \kappa + \gamma$	194		441	30

【0 1 3 4】

【表 1 2】

銅合金No.	鋳物 G						
	平均結晶粒径 (mm)	溶融固化 時の初晶	溶融固化後の常 温状態の相組織	耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	疲労強度 (N/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
50	0.05	$\alpha$	$\alpha + \kappa + \gamma$	245		477	27
50a	2.5	$\alpha$	$\alpha + \kappa + \gamma$	162		408	25

【0 1 3 5】

【表 1 3】

銅合金 N o.	鋳塊 B					
	平均結晶粒径 (mm)	溶融固化 時の初晶	溶融固化後の常 温状態の相組織	耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
1	0.3	$\alpha$	$\alpha$	42	208	35
1a	3	$\alpha$	$\alpha$	20	188	33
9	0.1	$\alpha$	$\alpha$	92	269	31
9a	1.5	$\alpha$	$\alpha$	57	241	28
10	0.09	$\alpha$	$\alpha$	95	265	27
10a	1.5	$\alpha$	$\alpha$	59	228	23
18	0.06	$\alpha$	$\alpha + \kappa$	263	512	28
18a	2	$\alpha$	$\alpha + \kappa$	184	453	27
19	0.2	$\alpha$	$\alpha + \kappa + \mu$	208	472	26
19a(18a)	2	$\alpha$	$\alpha + \kappa$	184	453	27
21	0.35	$\alpha$ (5%)	$\alpha + \beta$	60	300	31
21a	3	$\alpha$ (5%)	$\alpha + \beta$	49	295	31
22	0.04	$\alpha$	$\alpha + \kappa + \gamma$	245	495	25
22a	2	$\alpha$	$\alpha + \kappa + \gamma$	155	430	24

【0 1 3 6】

銅塊B						
銅合金 N o.	平均結晶粒径 (mm)	溶融固化 時の初晶	溶融固化後の常 温状態の相組織	耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
						最大腐食深さ (μm)
23	0.04	α	α + κ + γ	295	588	25
23a	1.5	α	α + κ + γ	204	485	23
24	0.07	α	α + β	85	302	36
24a	4	α	α + β	41	268	33
24b	4	β	α + β	44	280	29
25	0.05	α	α + β	94	300	30
25a	2	α	α + β	44	270	24
26	0.05	α	α + δ	112	253	22
26a	3	α	α + δ	58	165	8
27	0.07	α	α + δ	103	246	20
27a	2	α	α + δ	60	203	14
28	0.05	α	α + δ	119	264	23
28a	3	α	α + δ	52	217	20
29	0.12	α	α + δ	88	255	25
29a	2	α	α + δ	60	230	24
30	0.09	α	α + β + γ	94	313	36
30a	2	α	α + β + γ	59	291	35
						260

【0 1 3 7】

銅合金 N o.		溶融固化			溶融固化後の常温状態の相組織			耐力 (N/mm <sup>2</sup> )			引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )		伸び (%)		最大腐食深さ ( $\mu\text{m}$ )		耐応力腐食割れ性	
		平均結晶粒径 (mm)	時の初晶	α	α	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β
31	0.05	2	α	α	α	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β
31a																		
32	0.07	1.5	α	α	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β
32a																		
33	0.06	3	α	α	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β	α + β
33a																		
34	0.04	0.1	α	α	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ
34a																		
34b																		
35	1.5	1.2	α	α	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ
35a(34a)																		
35b(34b)																		
36	0.07	1.2	α	α	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ	α + β + γ
36a																		
37	0.2	1.5	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α
37a																		

銅合金 No.	熱間加工材 C					熱間加工材 D				
	平均結晶粒径 (mm)	耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	疲労強度 (N/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	平均結晶粒径 (mm)	耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	疲労強度 (N/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
24	0.05	116	133	320	44	0.04	132	141	335	45
24a	0.2	65	86	294	36	0.08	84	119	312	39
25	0.06	114		316	34	0.05	123		324	34
25a	0.2	75		295	30	0.07	100		302	31
30	0.05	118		337	42	0.04	141		353	43
30a	0.1	92		304	37	0.07	98		320	40
38	0.04	126	131	332	48	0.03	147	151	349	44
38a	0.2	67	86	291	36	0.08	83	106	303	43
38b	0.2	74	93	298	38	0.07	91	120	312	44
38c	0.15	70	90	293	37	0.08	84	112	306	45
40	0.04	135	132	346	43	0.03	151	160	372	46
40a	0.15	73	94	307	38	0.06	103	125	337	45
43	0.015	331	284	532	34	0.01	363	310	560	32
44	0.02	304	277	526	35	0.015	328	286	534	35

【表 17】

銅合金 No.	表面形態			ターターテスト
	熱間加工材 C	熱間加工材 D	熱間加工材 E	
7				△
7a				×
8				△
8a				×
9				△
9a				×
11				○
11a				×
12				○
12a				×
18				○
18a				×
21				△
21a				×
24	○	○	○	○
24a	○	○	○	△
25	○	○	○	○
25a	△	×	×	×
29				△
29a				×
30	○	○	○	○
30a	○	○	△	×
31				○
31a				×
32			○	○
32a			△	△
33				○
33a				×

【0140】

【表 18】

銅合金 No.	表面形態			ターターテスト
	熱間加工材 C	熱間加工材 D	熱間加工材 E	
34	○	○	○	○
34a	○	△	△	×
34b	△	△	×	△
35	○	○	○	△
35a (34a)	○	△	△	×
35b (34b)	△	△	×	×
36				○
36a				△
38	○	○		○
38a	○	○		△
38b	○	○		△
38c	○	○		△
39	○	○		○
39a	○	○		△
40				○
40a				△
43	○	○	○	○
44	○	○	○	○
45	○	○	○	○
46	○	○	○	○
47				○
48				○
48a				△
49				○
49a (48a)				△
50				○
50a				△

【0 1 4 1】

【表 1 9】

被改質銅合金 No.	合金組成 (mass %)							
	Cu	Zr	P	Si	Zn	Sn	Sb	As
101	58-92		0.01-0.25	2.0-4	4-38	0.1-2.5	0.02-0.25	0.02-0.25
102	58-92		0.01-0.25	3.0-5	4-38	0.1-2.5	0.02-0.25	0.02-0.25
103	58-92		0.01-0.25	0.2-2.5	4-38	0.2-4	0.02-0.25	0.02-0.25
104	58-92		0.01-0.25		4-38	0.1-2.5	0.02-0.25	0.02-0.25
105	58-92		0.01-0.25		4-38	0.1-2.5	0.02-0.25	0.02-0.25
106	58-92		0.01-0.25		4-38	1.0-10	0.02-0.25	0.02-0.25
107	58-92		0.01-0.25	0.2-2	4-38	0.1-2.5	0.02-0.25	0.02-0.25
108	58-92		0.01-0.25		4-38	0.5-5	0.02-0.25	0.02-0.25
109	58-92		0.01-0.25		4-38	0.1-2.5	0.02-0.25	0.02-0.25
110	58-92				4-38	0.1-2.5	0.02-0.25	0.02-0.25
111	残部		0.02-0.2		0.03-1	0.03-0.3		
112	残部		0.02-0.2		0.03-1	0.05-2		
113	残部		0.01-0.35		0.03-1	0.05-2		
114	残部		0.02-0.2	0.2-0.8	0.03-1	0.05-2		
115	残部		0.01-0.35		0.05-2	0.3-15	0.02-0.25	
116	残部		0.01-0.35		0.05-2	0.3-15	0.02-0.25	
117	残部		0.01-0.35		0.03-1	0.03-0.3		
118	残部		0.01-0.25	0.1-3.5	0.03-1	0.05-2		
119	残部				0.03-1	0.03-0.3		
120	残部	0.05-0.3			0.03-1	0.03-0.3		
121	残部			0.2-4	0.03-1	0.03-0.3		
122	残部				0.03-1	0.05-2		
123	残部	0.05-0.3			0.03-1	0.03-0.3		
124	残部		0.005-0.1		0.03-1	0.03-0.3		
125	残部	0.05-0.2			0.03-1	0.03-0.3		
126	残部		0.005-0.1		0.03-1	0.03-0.3		

【0 1 4 2】

【表 20】

被改質銅合金 No.	合金組成 (mass%)							
	Pb	Bi	Se	Te	Mg	Al	B	Ti
101	0.01-0.45	0.01-0.45	0.1-0.5	0.01-0.45	0.001-0.2	0.02-1.5	0.003-0.1	0.001-0.2
102	0.01-0.45	0.01-0.45	0.1-0.5	0.01-0.45	0.001-0.2	0.02-1.5		
103					0.001-0.2	0.02-1.5	0.003-0.1	
104	0.01-0.45	0.01-0.45	0.1-0.5	0.01-0.45	0.001-0.2	0.02-1.5	0.003-0.1	0.001-0.2
105	0.45-4	0.45-4	0.2-1	0.1-1	0.001-0.2	0.02-1.5	0.003-0.1	
106	0.45-12	0.45-12	0.2-1	0.1-1	0.001-0.2	0.003-0.3		0.001-0.2
107	0.45-4	0.45-4	0.2-1	0.1-1	0.001-0.2	0.2-4	0.003-0.1	0.001-0.2
108	0.01-0.45	0.01-0.45	0.1-0.5	0.01-0.45	0.001-0.2	0.02-1.5	0.003-0.1	0.001-0.2
109	0.01-0.45	0.01-0.45	0.1-0.5	0.01-0.45	0.001-0.2	0.2-3	0.003-0.1	
110					0.001-0.2	0.003-0.3		0.001-0.2
111					0.001-0.2	0.003-0.3		0.001-0.2
112	0.1-1.5			0.3-0.8	0.001-0.2	0.003-0.3	0.003-0.1	0.001-0.2
113					0.1-0.8	0.003-0.3		0.001-0.2
114					0.001-0.2	0.003-0.3	0.003-0.1	0.001-0.2
115					0.001-0.2	0.003-0.3		0.001-0.2
116	0.45-15	0.45-15	0.2-1		0.001-0.2	0.003-0.3		0.001-0.2
117	0.1-1.5			0.3-0.8	0.001-0.2	0.003-0.3		0.001-0.2
118					0.001-0.2	0.003-0.3		0.001-0.2
119					0.001-0.2	0.003-0.3		1.5-3.9
120					0.001-0.2	0.003-0.3		0.001-0.2
121	0.01-0.45	0.01-0.45	0.1-0.5	0.01-0.45	0.001-0.2	4.0-9		0.001-0.2
122					0.001-0.2	0.003-0.3	0.003-0.1	0.001-0.2
123					0.001-0.2	0.003-0.3		0.001-0.5
124					0.001-0.2	0.003-0.3		0.001-0.5
125					0.001-0.2	0.003-0.3		0.001-0.2
126					0.001-0.2	0.003-0.3		0.001-0.2

【0143】

【表 2 1】

被改質銅合金 No.	合金組成 (mass %)							
	C	Mn	Ni	Cr	Co	Fe	Ag	Be
101	0.0003-0.02	0.2-3.5	0.2-2	0.05-0.4		0.01-0.4		
102	0.0003-0.02	0.2-3.5	0.2-2		0.005-0.4			
103	0.0003-0.02		0.03-1		0.005-0.4	0.01-0.4		
104			0.03-1			0.01-0.4		
105		0.03-1	0.03-1			0.01-0.4		
106			0.03-1					
107	0.0003-0.02	0.3-5	0.2-2		0.005-0.4	0.01-0.4		
108			0.03-1			0.01-0.4		
109		0.03-1	0.03-1		0.005-0.4	0.01-0.4		
110	0.0003-0.02	0.03-1	8.0-15	0.05-0.4	0.005-0.4			
111			0.01-0.3		0.1-0.5	0.01-0.3		
112		0.03-0.5	0.05-1		0.01-0.3	0.01-0.3		
113								
114	0.0003-0.02	0.03-0.5	0.3-3.5	0.05-0.3	0.01-0.3			
115		0.03-0.5	0.03-1	0.05-0.3	0.01-0.3			
116		0.03-0.5	0.03-1					
117			0.03-2			0.01-0.3		
118		0.03-0.5	0.01-0.3	0.05-0.3				
119	0.0003-0.02		0.01-0.3					
120			0.03-2		0.1-2			0.2-2.5
121	0.0003-0.02	0.03-0.5	0.3-3.5		0.01-0.3	0.1-3		
122	0.0003-0.02	0.03-0.5	5.0-30	0.1-1	0.01-0.3	0.1-3		
123			0.01-0.3	0.1-1.0	0.01-0.5	0.01-0.3	0.003-0.2	
124			0.01-0.3	0.1-1.0	0.01-0.5	0.01-0.3	0.003-0.2	
125						0.01-0.3	0.003-0.2	
126						0.01-0.3	0.003-0.2	

## 【図面の簡単な説明】

## 【0144】

【図 1】改質銅合金 No. 33 からなる鋳塊 A のエッティング面（切断面）写真であり、(A) はエッティング面の全体写真であり、(B) はエッティング面要部の拡大写真である。

【図 2】被改質銅合金 No. 33 a からなる鋳塊 A のエッティング面（切断面）写真であり、(A) はエッティング面の全体写真であり、(B) はエッティング面要部の拡大写真である。

【図 3】被改質銅合金 No. 33 b からなる鋳塊 A のエッティング面（切断面）写真であり、(A) はエッティング面の全体写真であり、(B) はエッティング面要部の拡大写真である。

【図 4】被改質銅合金 No. 33 c からなる鋳塊 A のエッティング面（切断面）写真であり、(A) はエッティング面の全体写真であり、(B) はエッティング面要部の拡大写真である。

【図 5】改質銅合金 No. 34 からなる鋳塊 A のエッティング面（切断面）写真であり、(A) はエッティング面の全体写真であり、(B) はエッティング面要部の拡大写真である。

【図 6】被改質銅合金 No. 34 a からなる鋳塊 A のエッティング面（切断面）写真で

あり、(A)はエッティング面の全体写真であり、(B)はエッティング面要部の拡大写真である。

【図7】改質銅合金No.35からなる鋳塊Aのエッティング面(切断面)写真であり、(A)はエッティング面の全体写真であり、(B)はエッティング面要部の拡大写真である。

【図8】被改質銅合金No.35aからなる鋳塊Aのエッティング面(切断面)写真であり、(A)はエッティング面の全体写真であり、(B)はエッティング面要部の拡大写真である。

【図9】改質銅合金No.36のエッティング面の全体写真である。

【図10】被改質銅合金No.36aのエッティング面の全体写真である。

【図11】改質銅合金No.37からなる鋳塊Aのエッティング面写真であり、(A)はエッティング面の全体写真であり、(B)はエッティング面要部の拡大写真である。

【図12】被改質銅合金No.37aのエッティング面の全体写真である。

【図13】改質銅合金No.38のエッティング面要部の拡大写真である。

【図14】改質銅合金No.39のエッティング面要部の拡大写真である。

【図15】改質銅合金No.40のエッティング面要部の拡大写真である。

【図16】改質銅合金No.41のエッティング面要部の拡大写真である。

【図17】改質銅合金No.42のエッティング面要部の拡大写真である。

【図18】鋳物F(水道メータ本体)を示す斜視図である。

【図19】改質銅合金No.43からなる鋳塊Aのエッティング面(切断面)写真であり、(A)はエッティング面要部の写真であり、(B)はエッティング面要部の拡大写真であり、また(C)はエッティング面要部の更なる拡大写真である。

【図20】改質銅合金No.44からなる鋳塊Aのエッティング面写真であり、(A)はエッティング面要部の写真であり、(B)はエッティング面要部の拡大写真であり、また(C)はエッティング面要部の更なる拡大写真である。

【図21】被改質銅合金No.43a(又はNo.44a)からなる鋳塊Aのエッティング面(切断面)写真であり、(A)はエッティング面要部の写真であり、(B)はエッティング面要部の拡大写真であり、また(C)はエッティング面要部の更なる拡大写真である。

【図22】鋳物F(水道メータ本体)の底部を切り取って示す平面図である。

【図23】改質銅合金No.43からなる鋳物Fの内面要部(図22のD部に相当するひけ部)の拡大平面図である。

【図24】改質銅合金No.43からなる鋳物Fの要部断面図(図22のE-E線断面図に相当)である。

【図25】改質銅合金No.44からなる鋳物Fの内面要部(図22のD部に相当するひけ部)の拡大平面図である。

【図26】改質銅合金No.44からなる鋳物Fの要部断面図(図22のE-E線断面図に相当)である。

【図27】被改質銅合金No.43a(又はNo.44a)からなる鋳物Fの内面要部(図22のD部に相当するひけ部)の拡大平面図である。

【図28】被改質銅合金No.43a(又はNo.44a)からなる鋳物Fの要部断面図(図22のE-E線断面図に相当)である。

【図29】ターターテスト結果を示す模式的断面図であり、(A)は「良」のテスト結果を示し、(B)は「やや不良」のテスト結果を示し、また(C)は「不良」のテスト結果を示す。

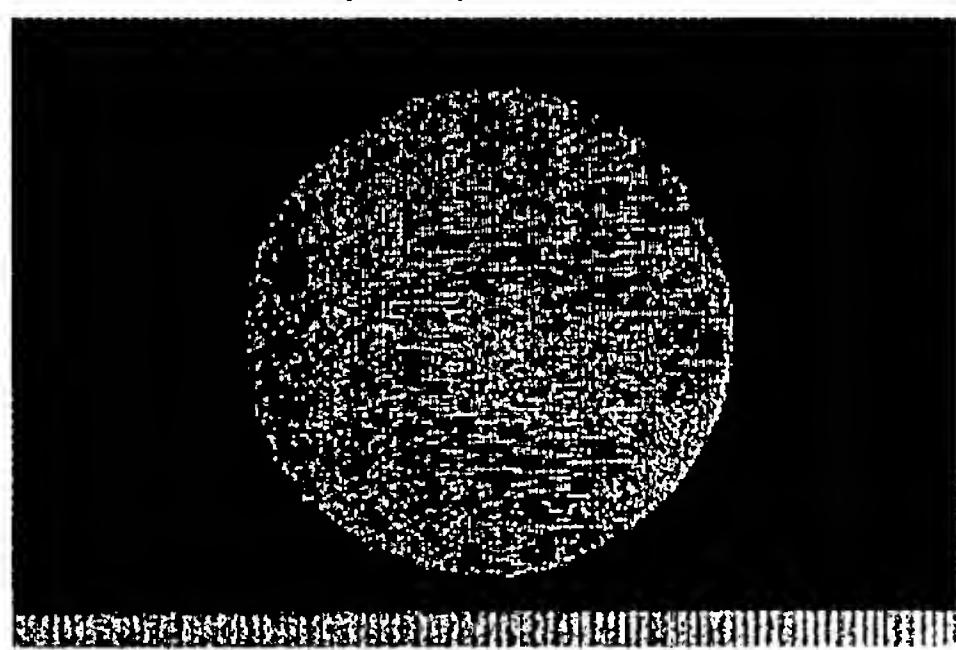
【図30】改質銅合金No.45からなる鋳物Gのエッティング面(切断面)写真である。

【図31】被質銅合金No.45aからなる鋳物Gのエッティング面(切断面)写真である。

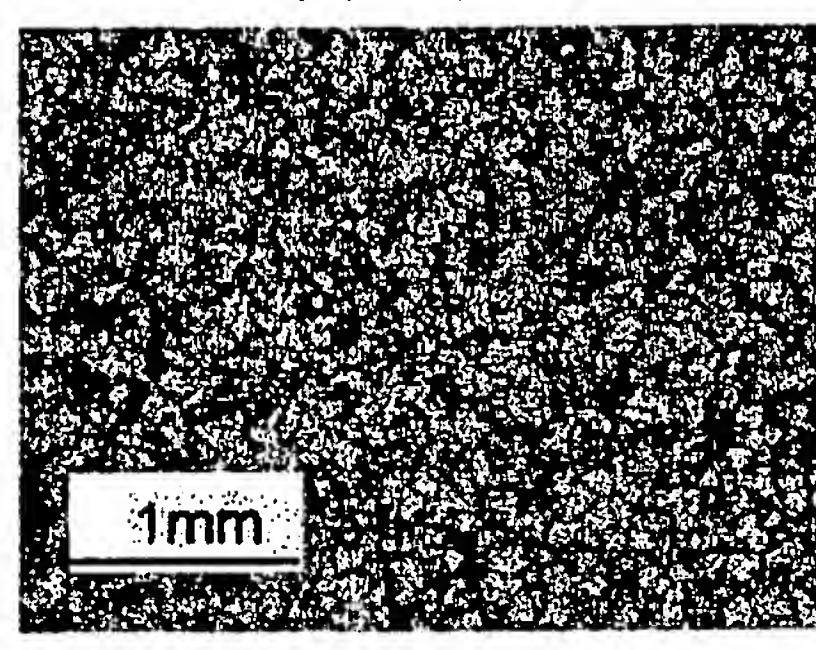
【書類名】図面

【図 1】

(A)

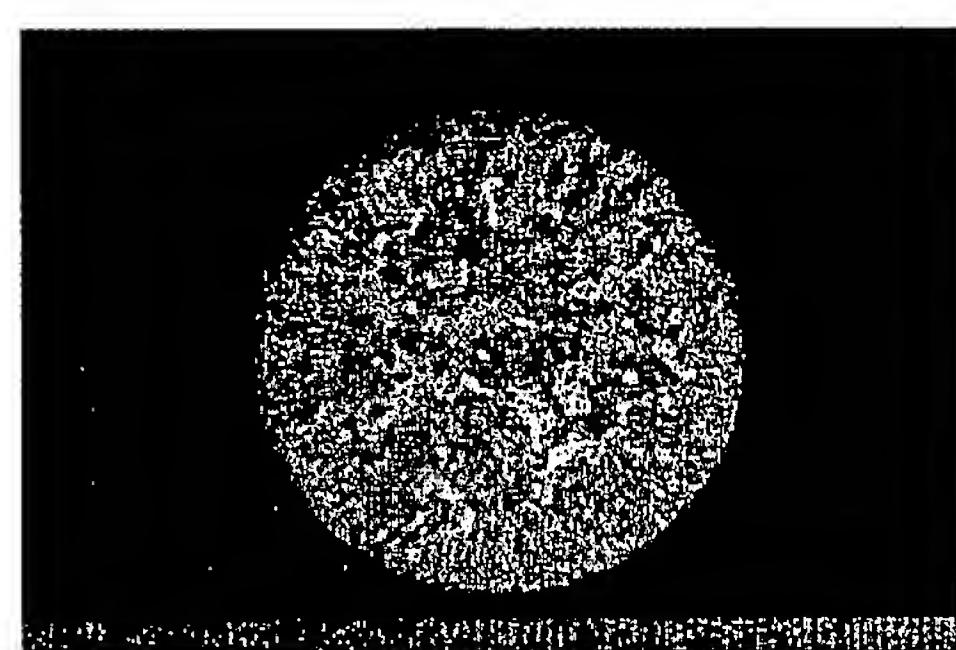


(B)

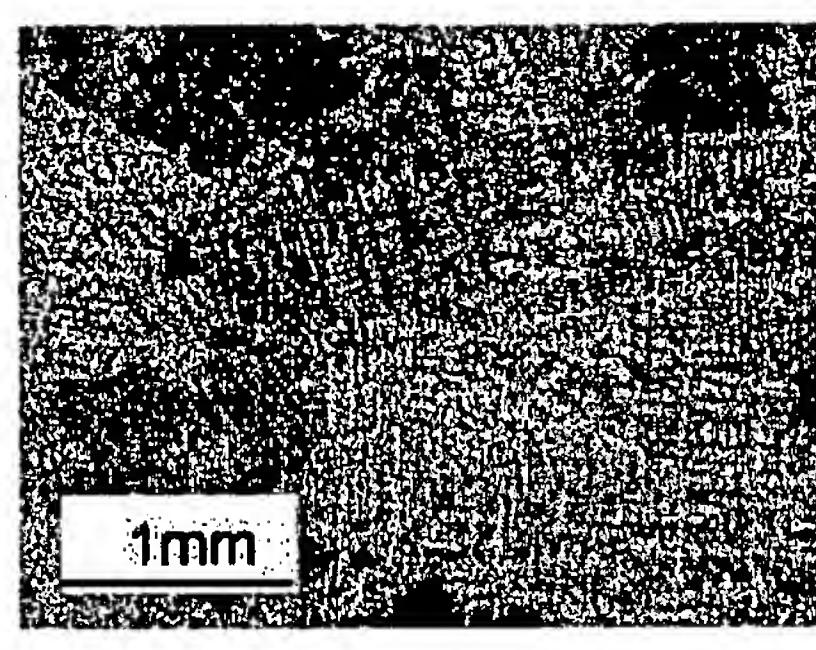


【図 2】

(A)

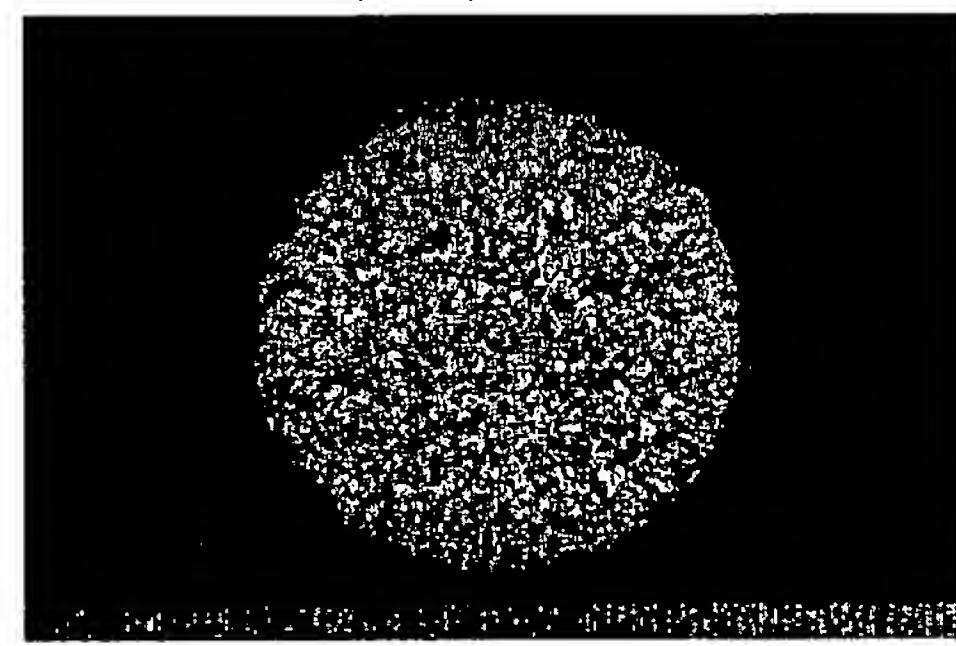


(B)

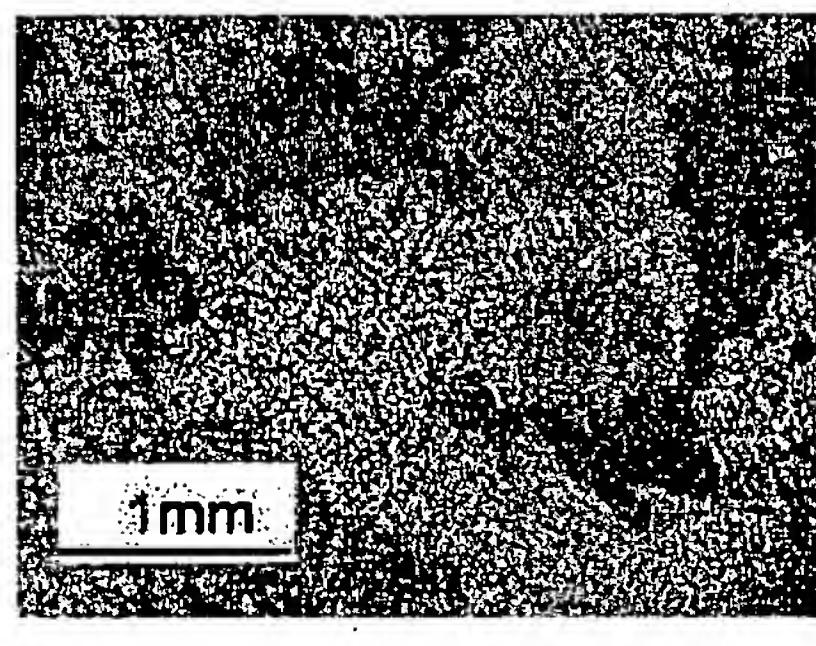


【図 3】

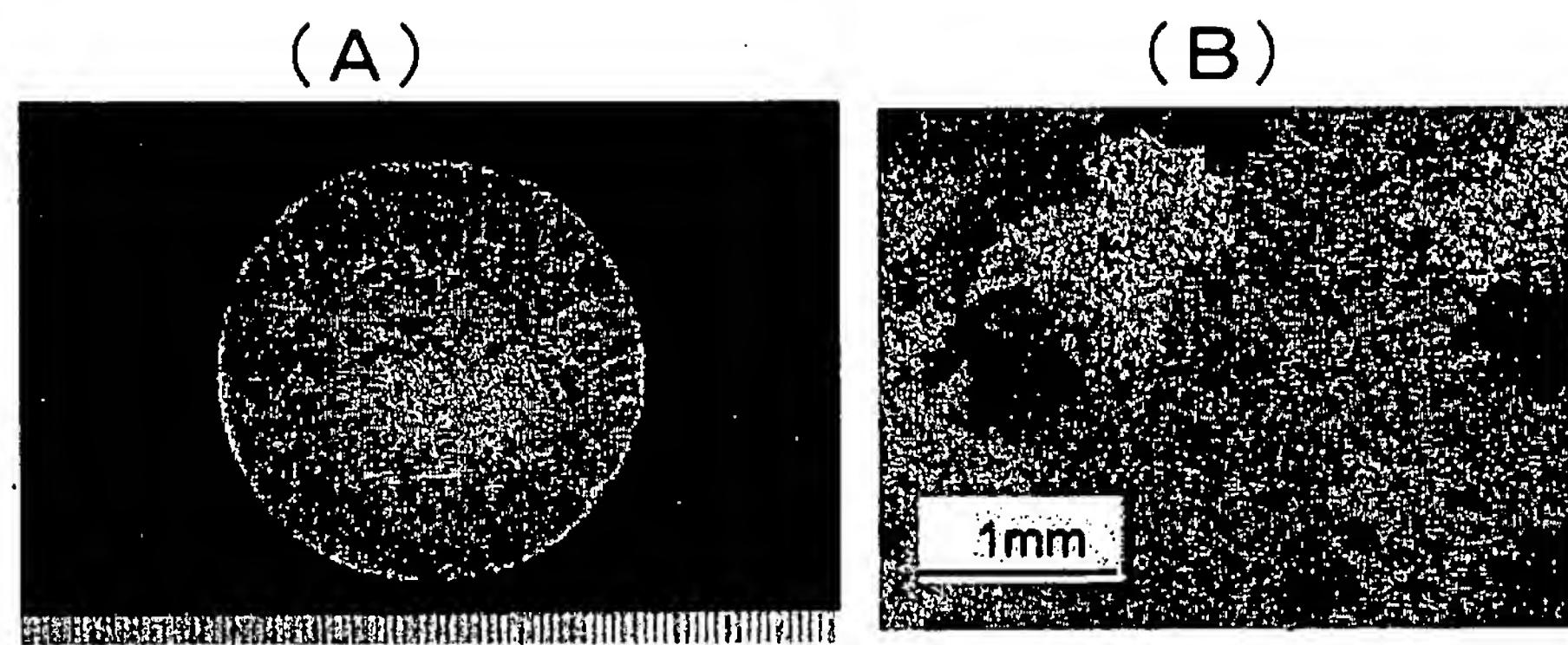
(A)



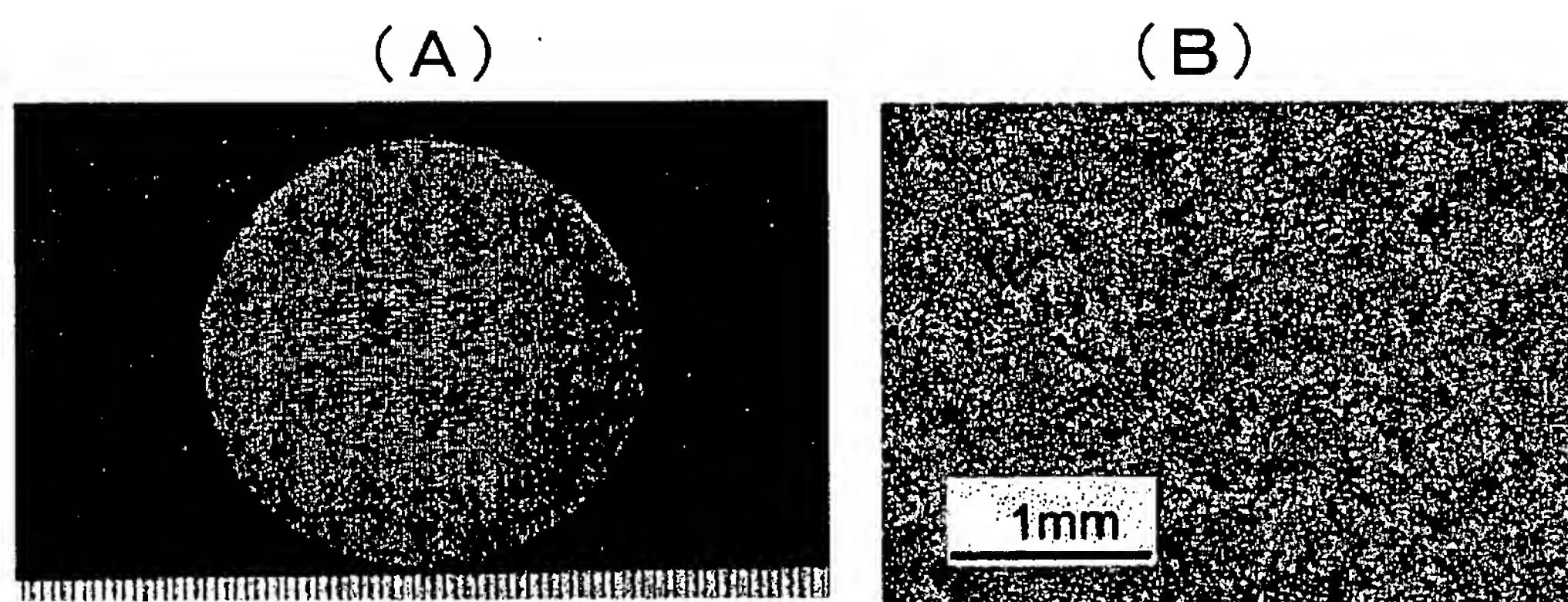
(B)



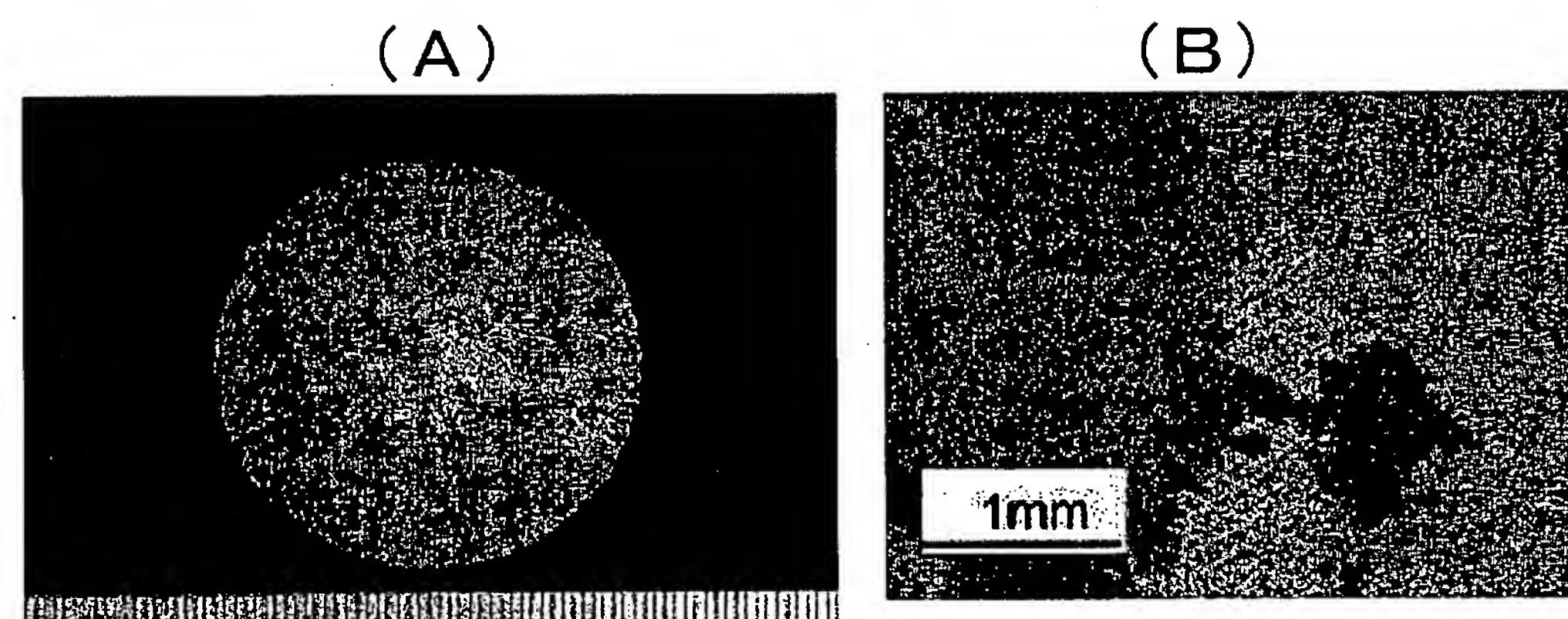
【図4】



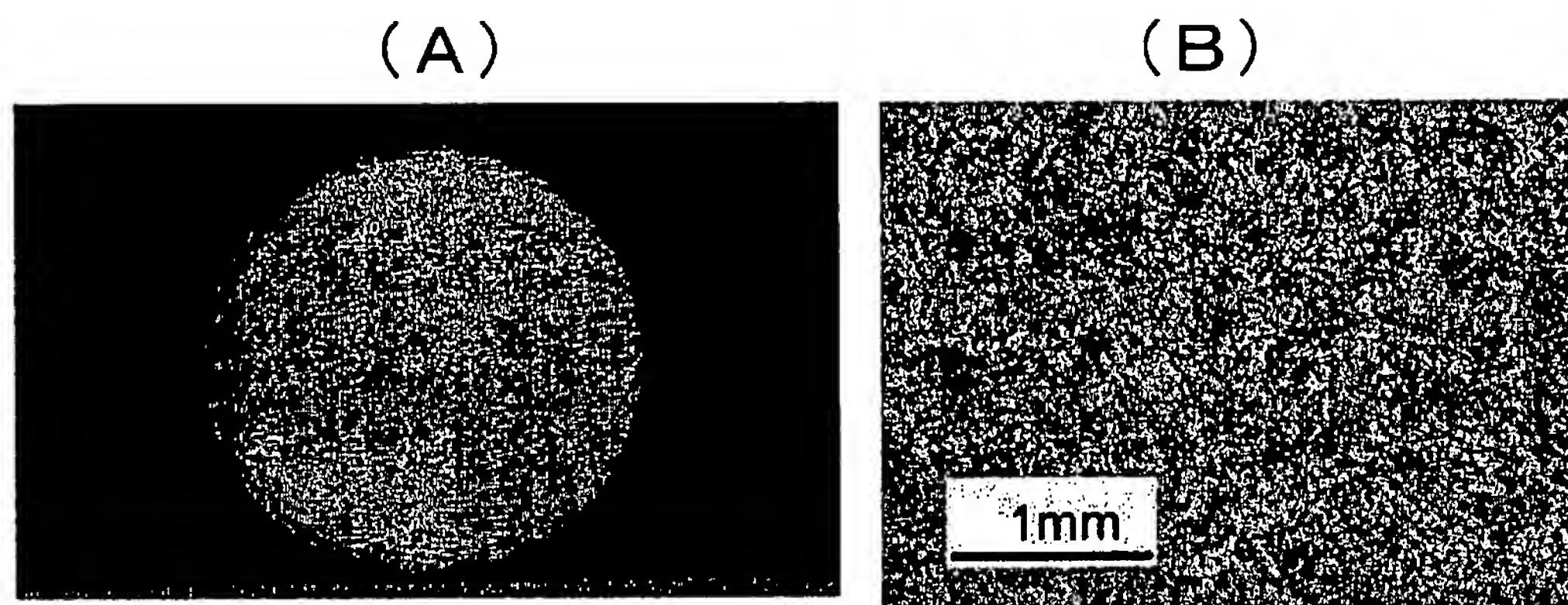
【図5】



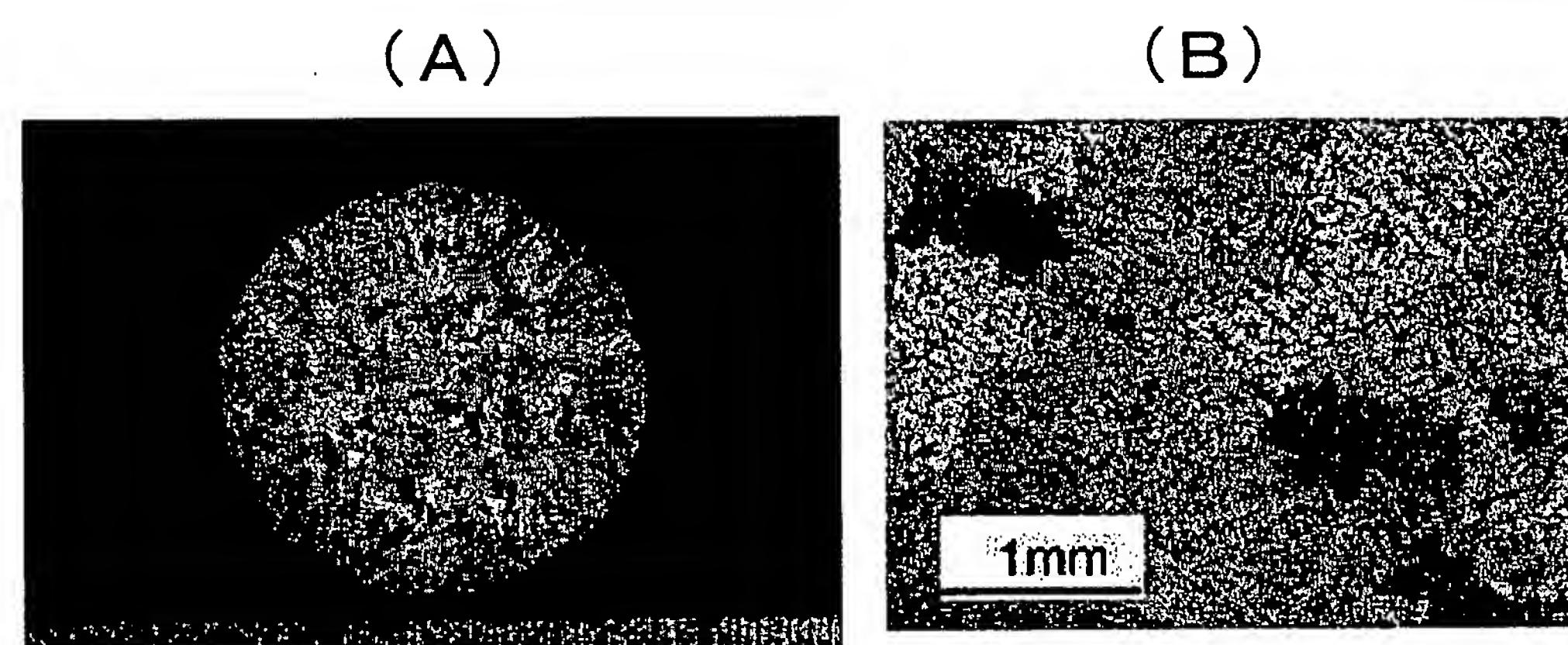
【図6】



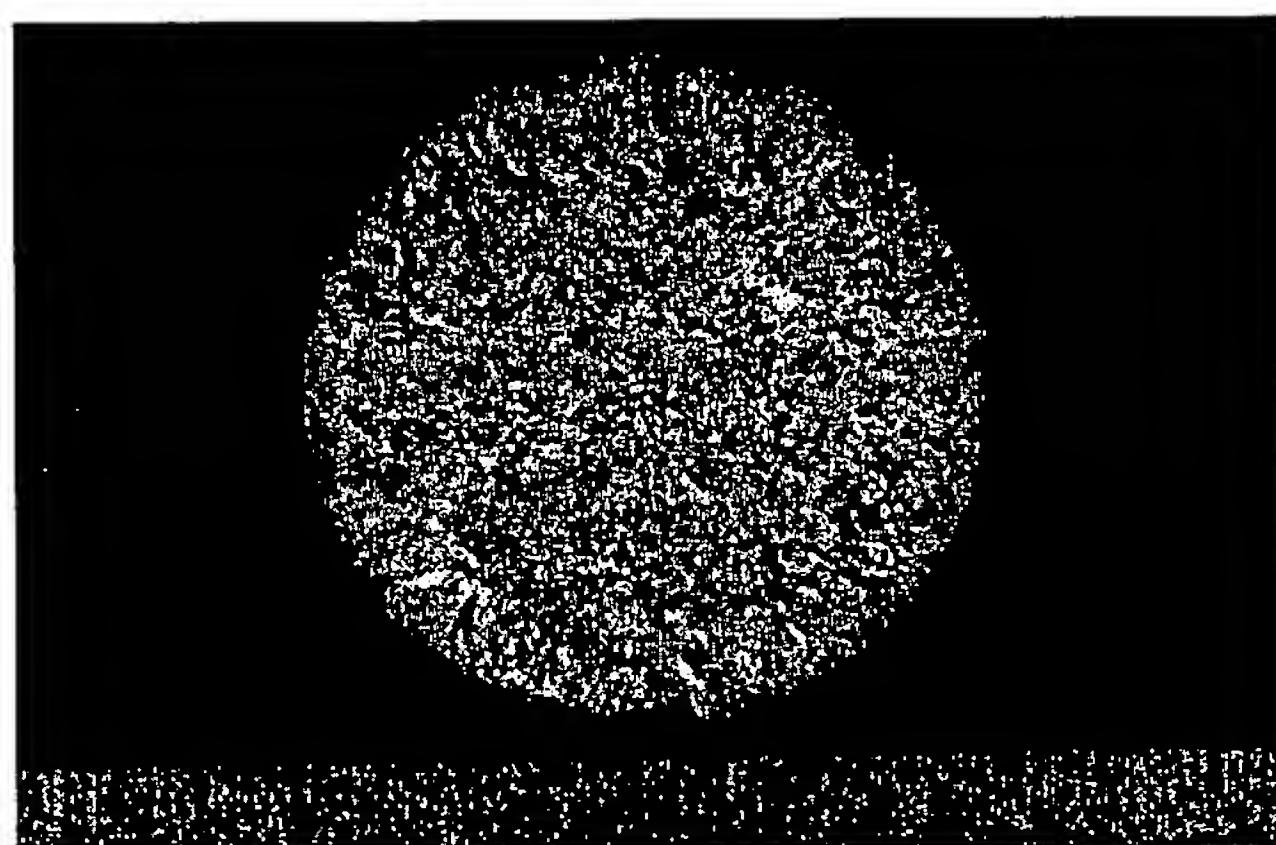
【図 7】



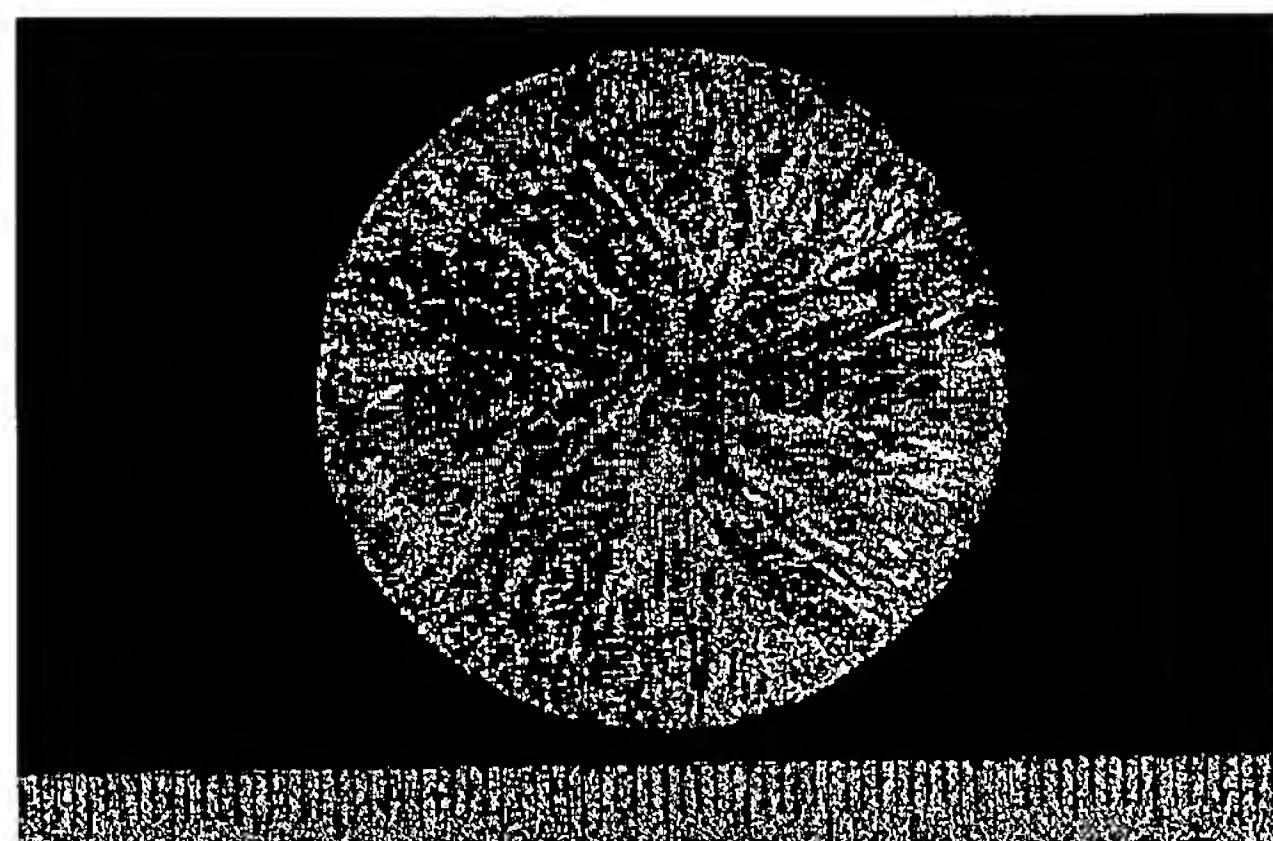
【図 8】



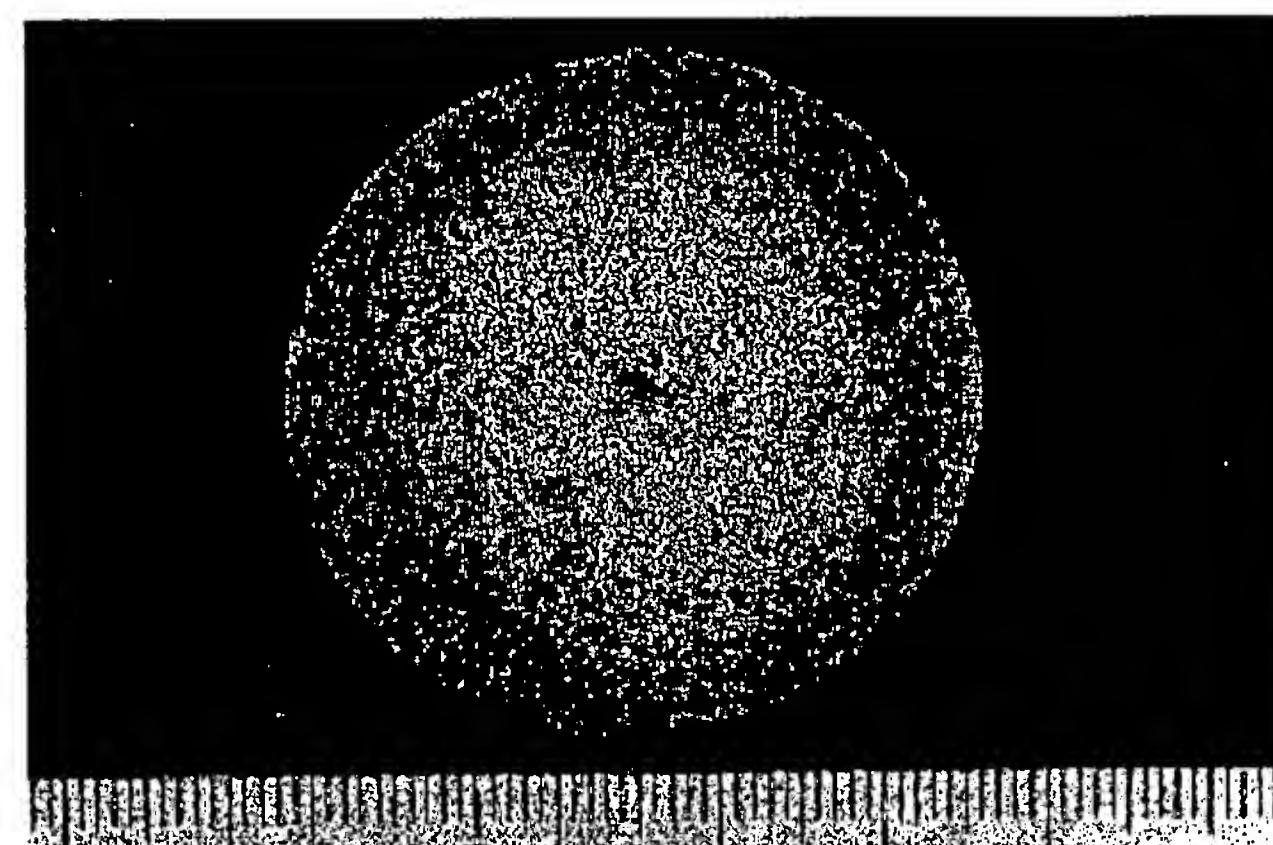
【図 9】



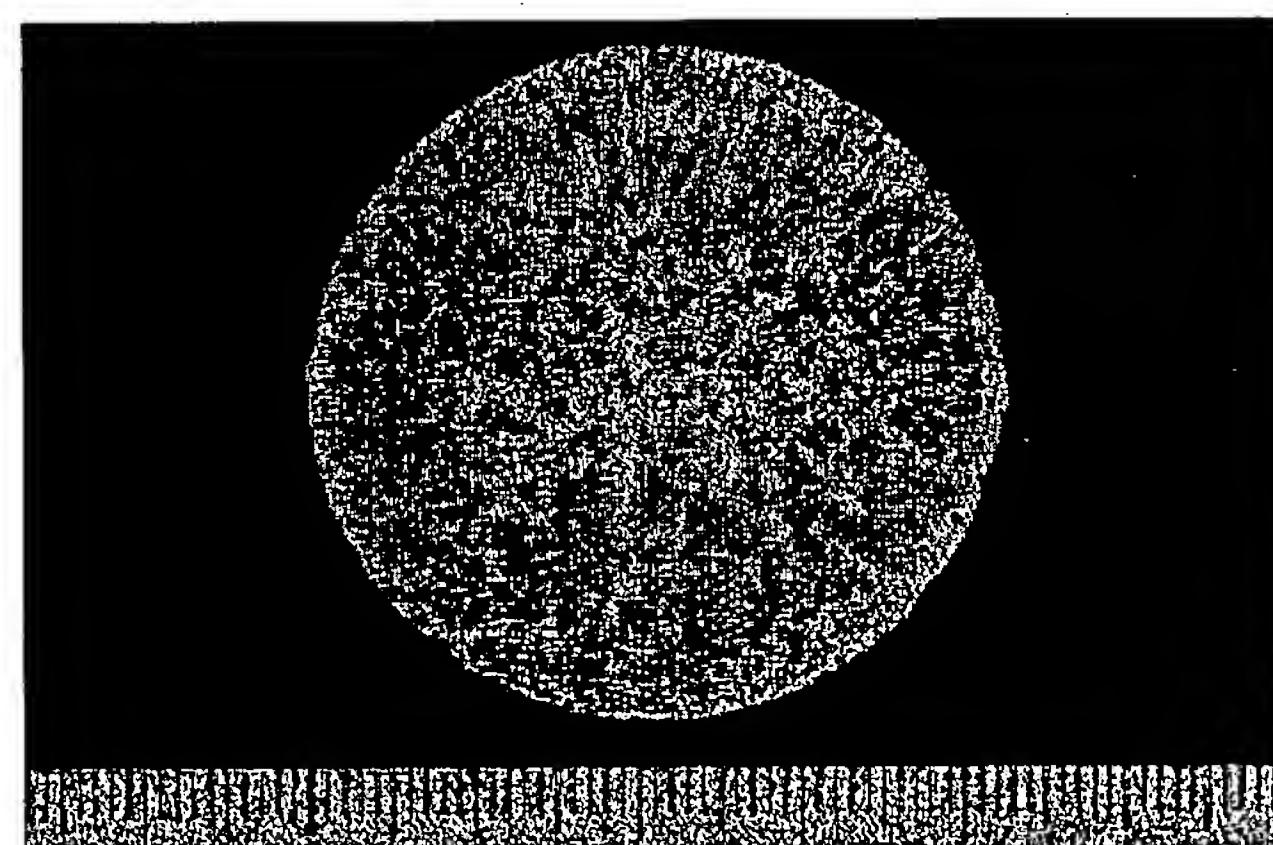
【図 1 0】



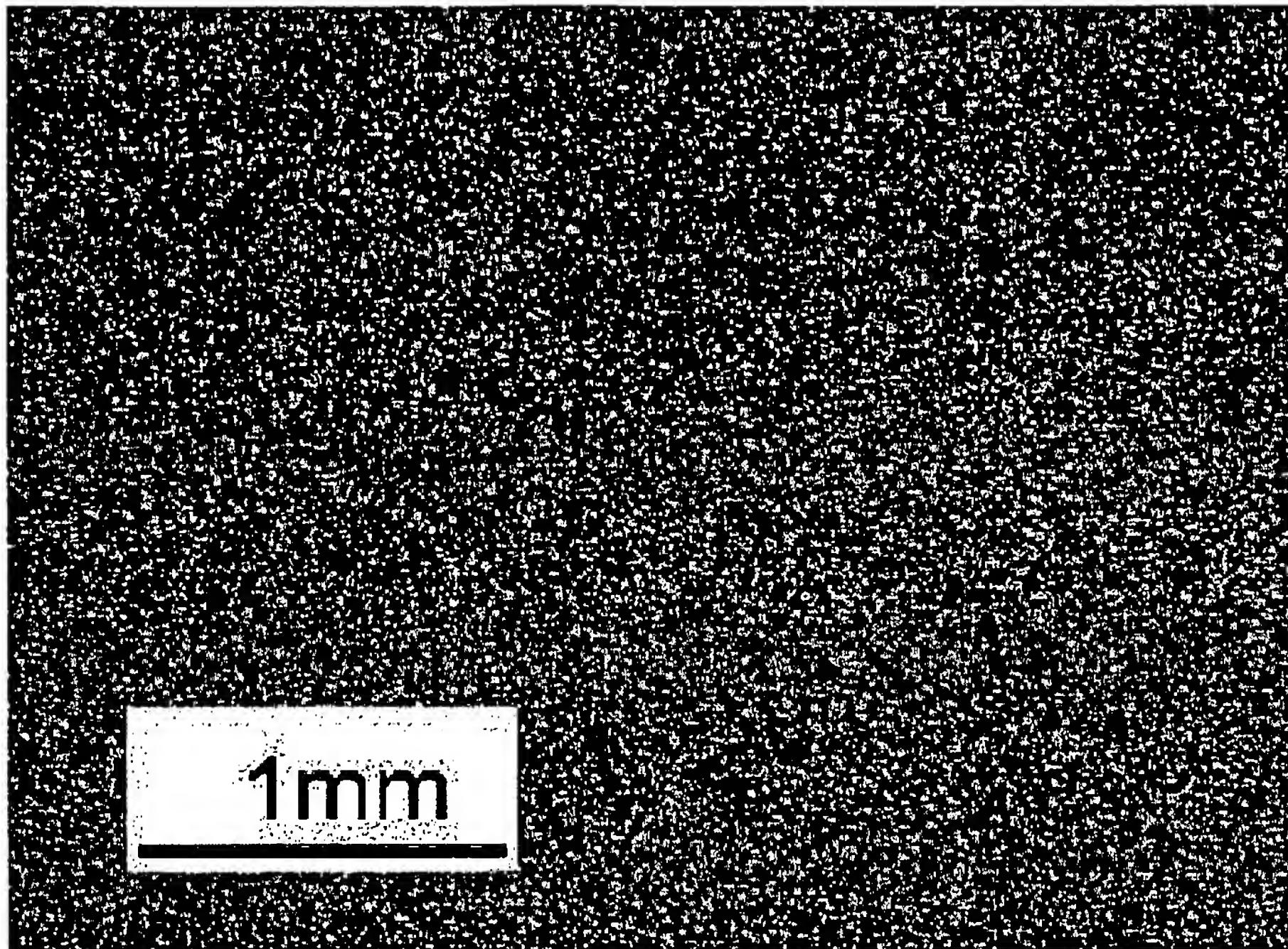
【図 1 1】



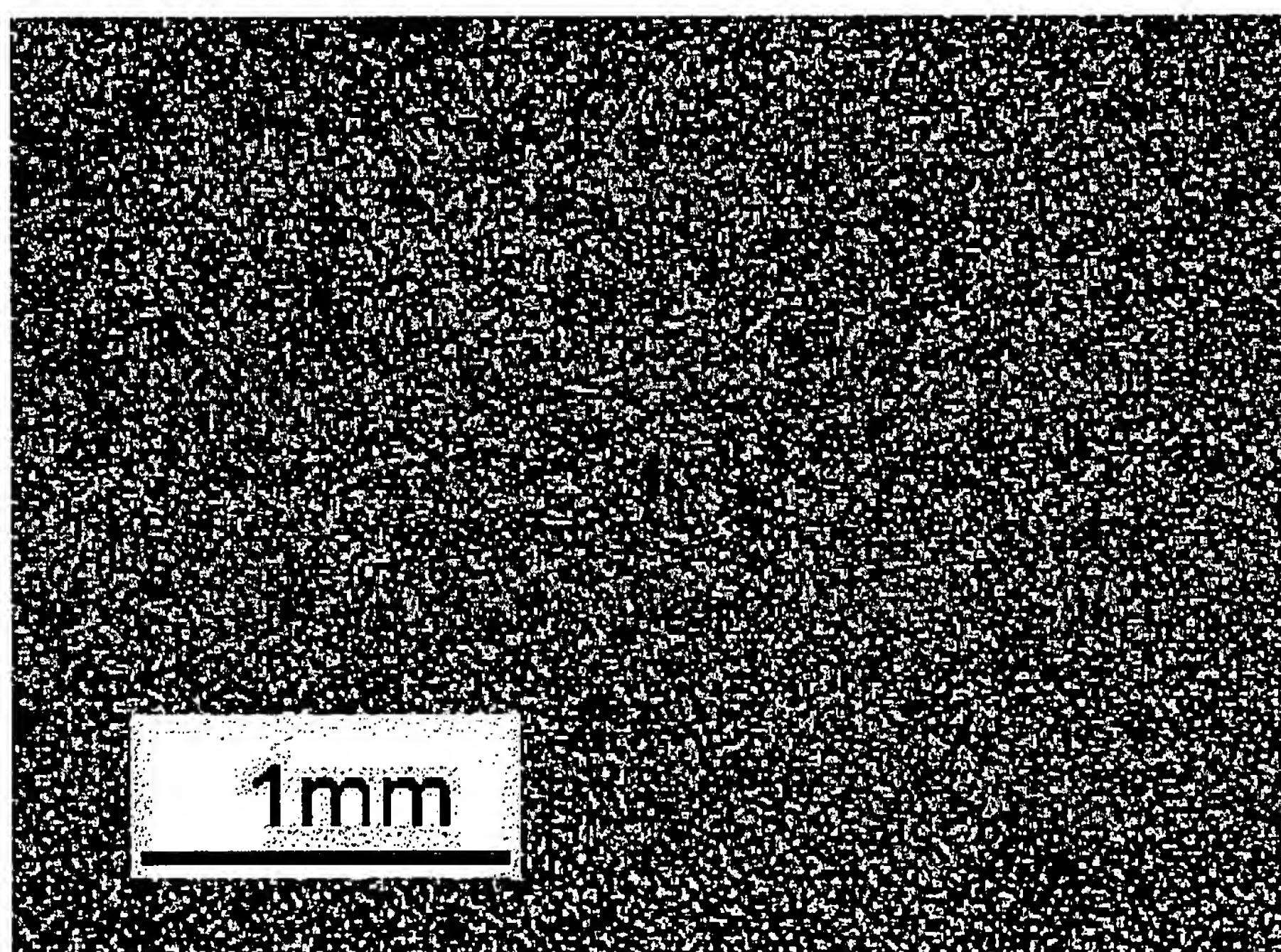
【図 1 2】



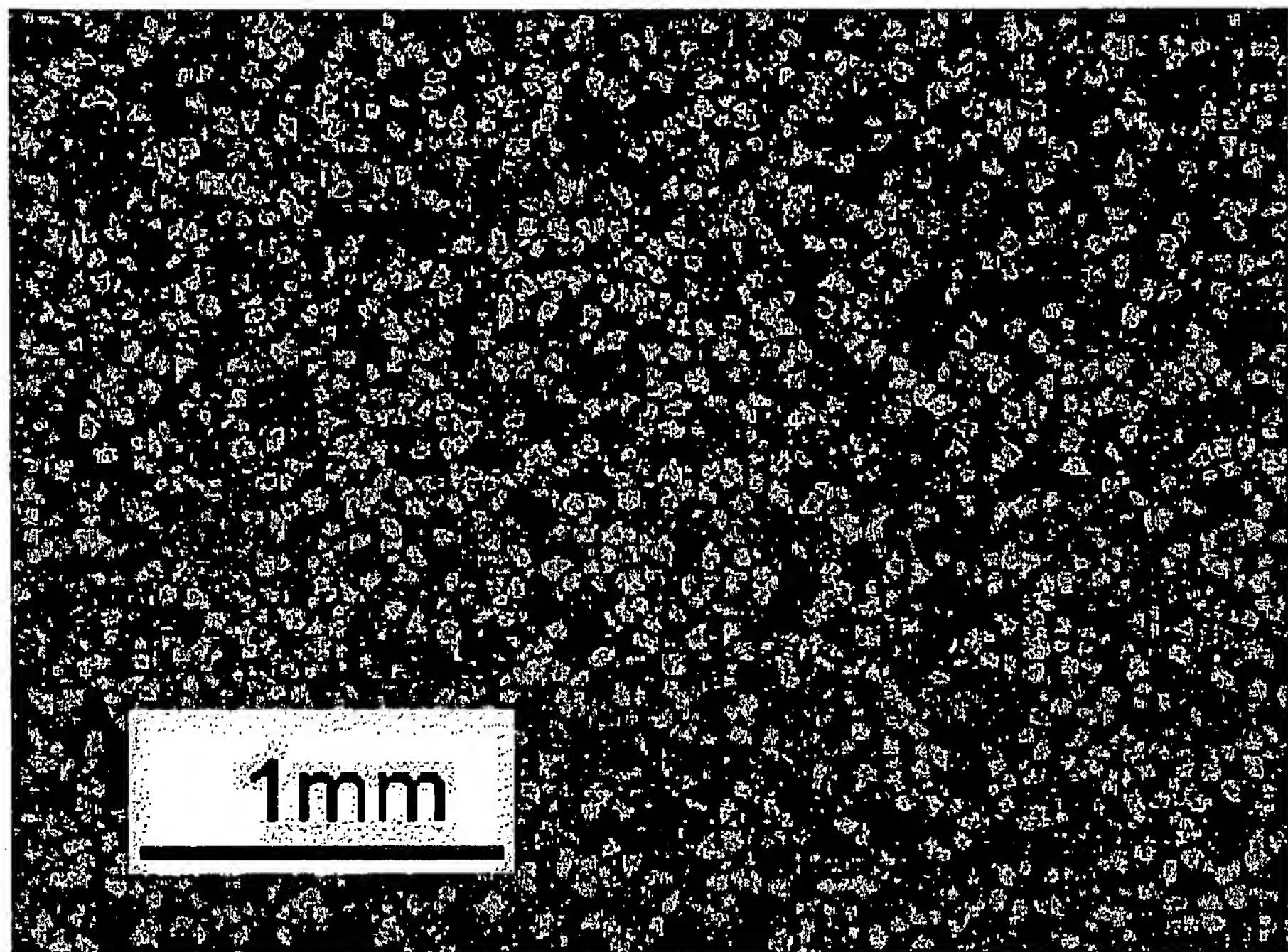
【図 1 3】



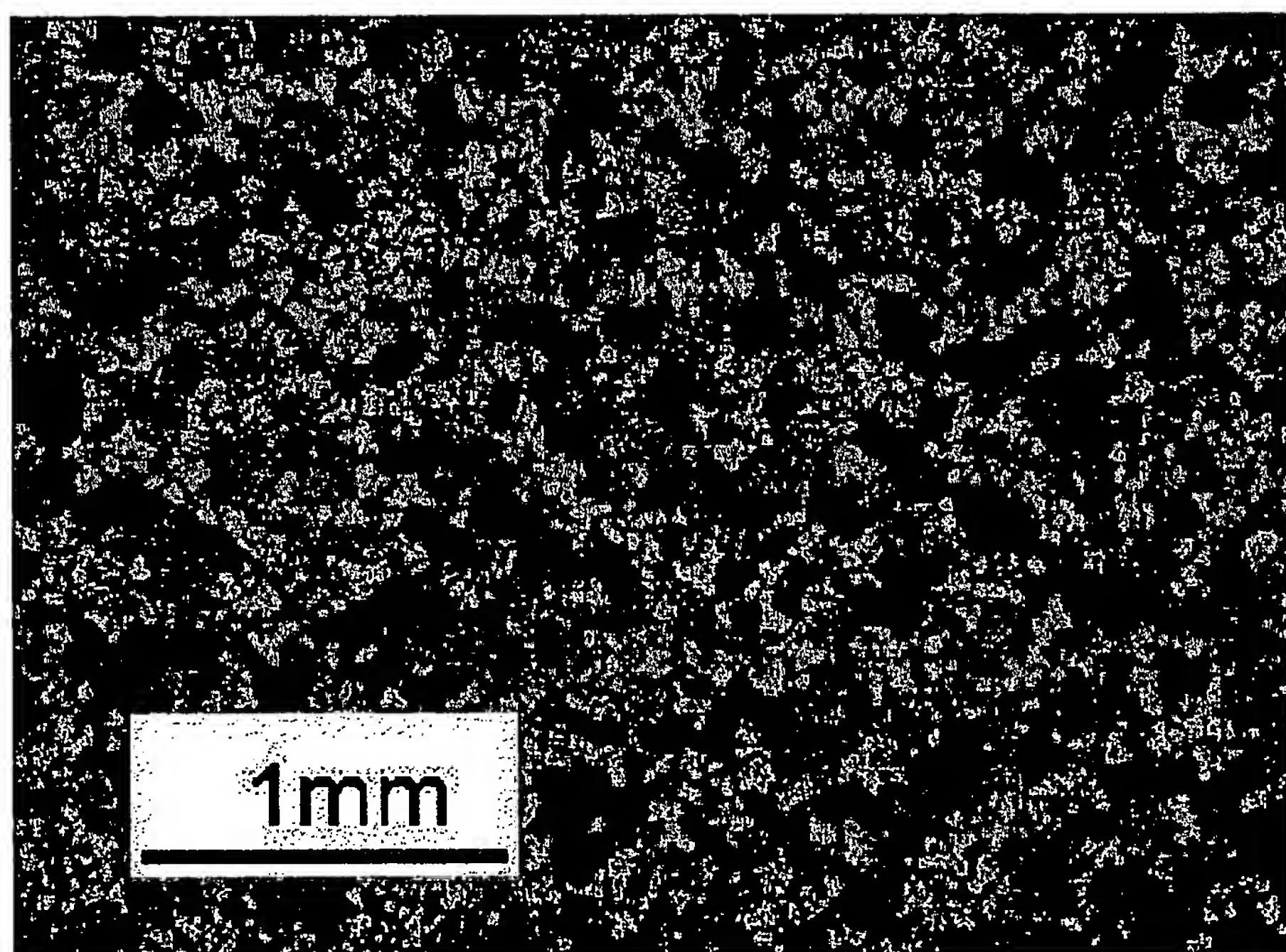
【図 1 4】



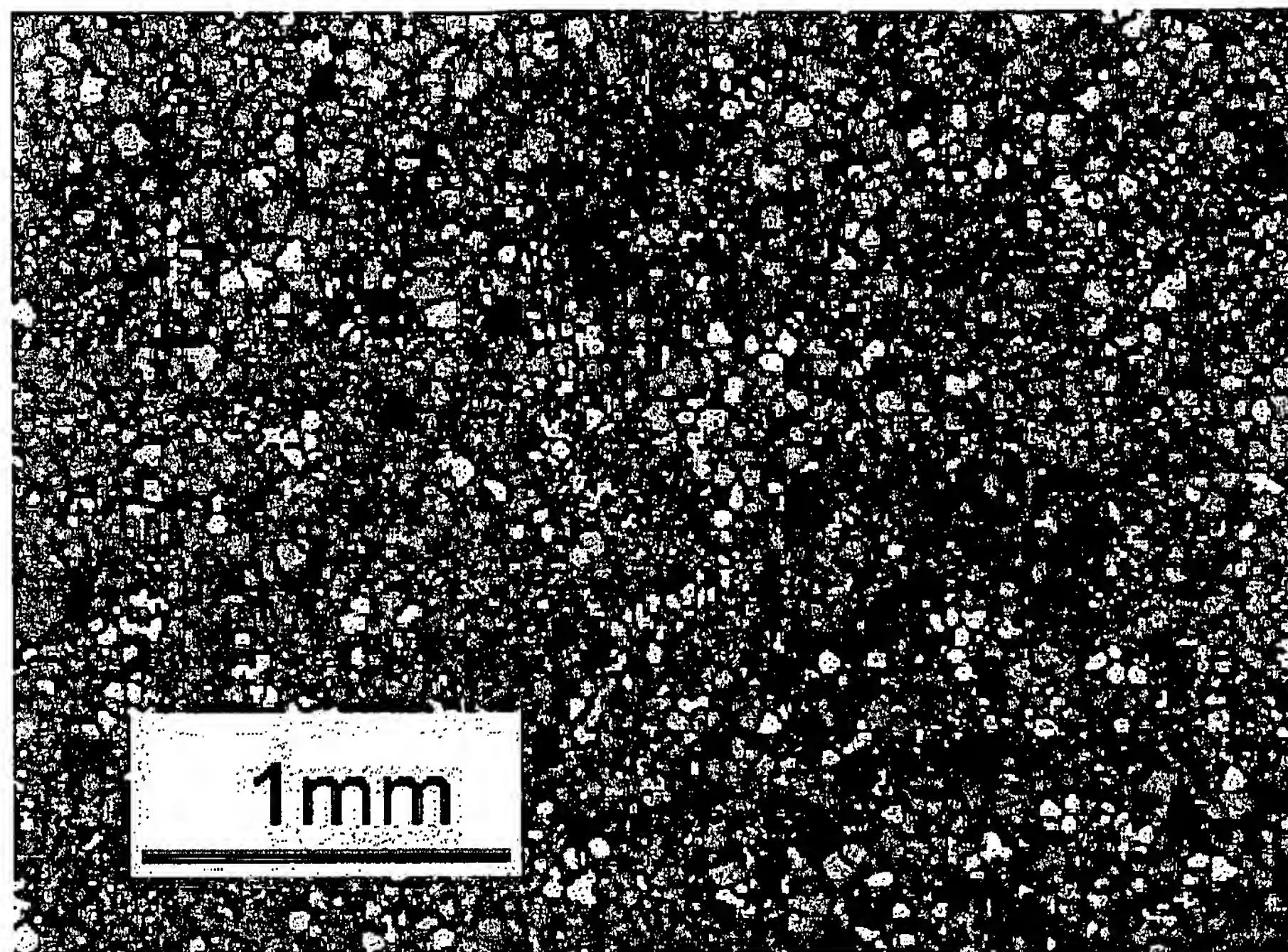
【図 1 5】



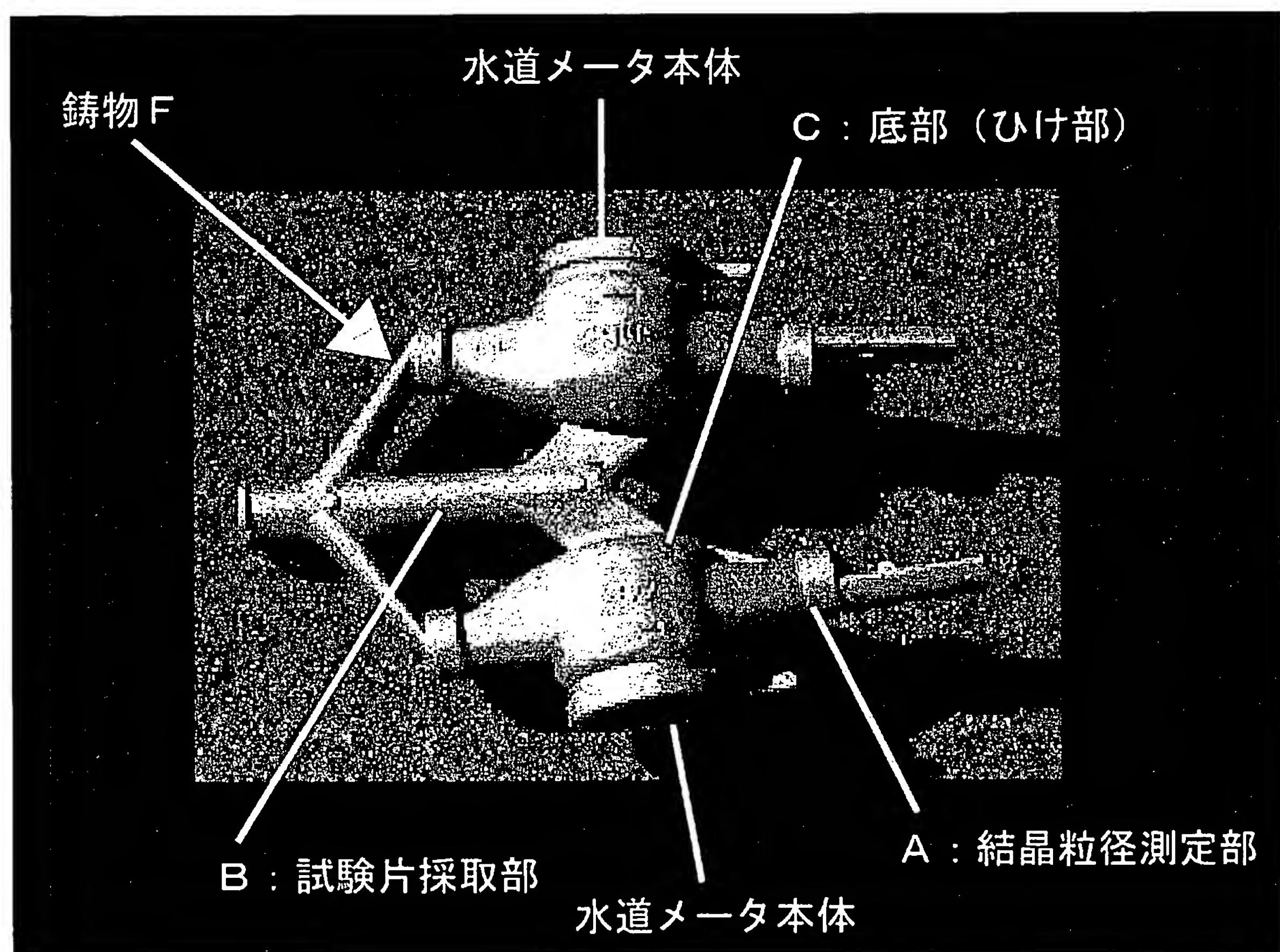
【図 1 6】



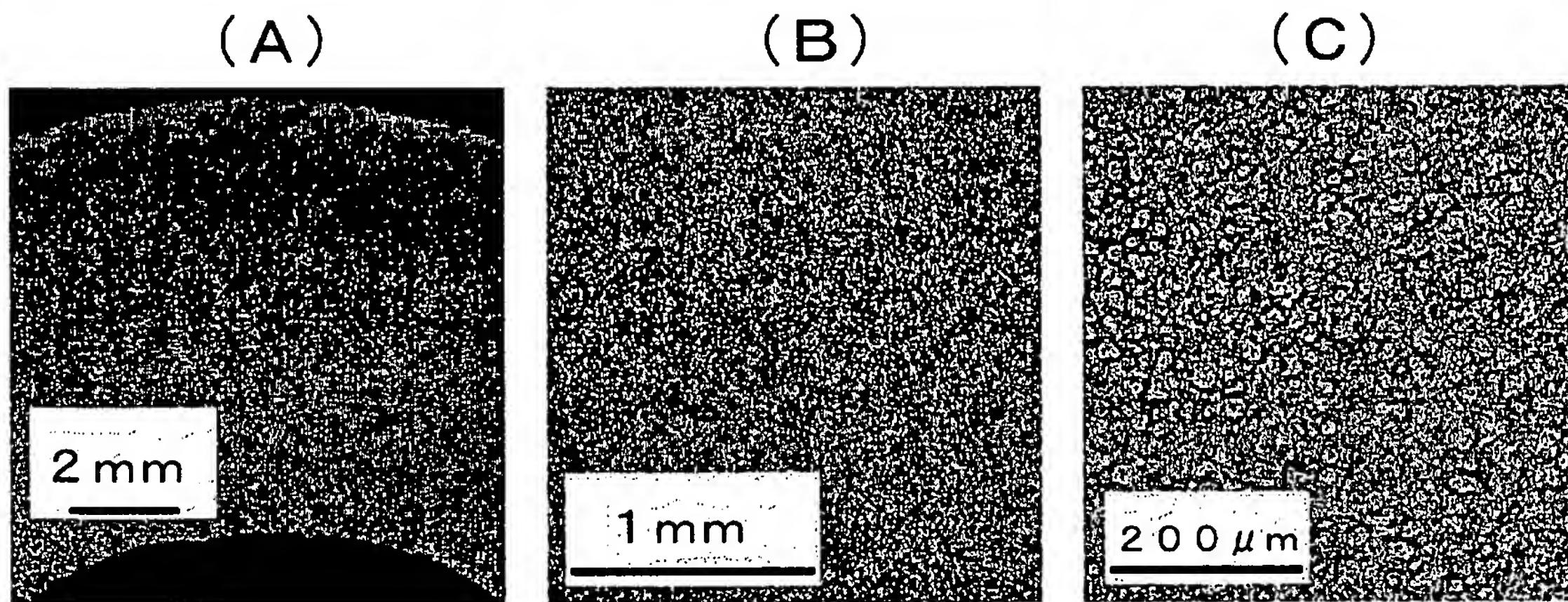
【図 17】



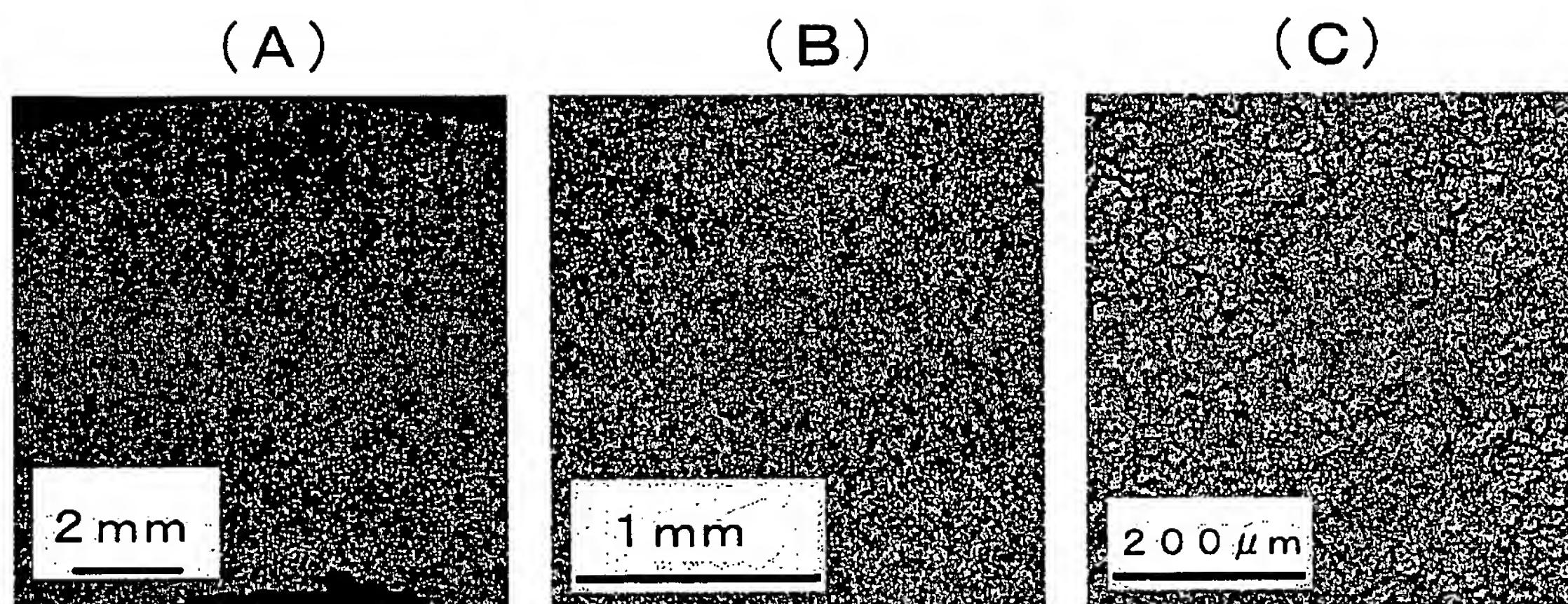
【図 18】



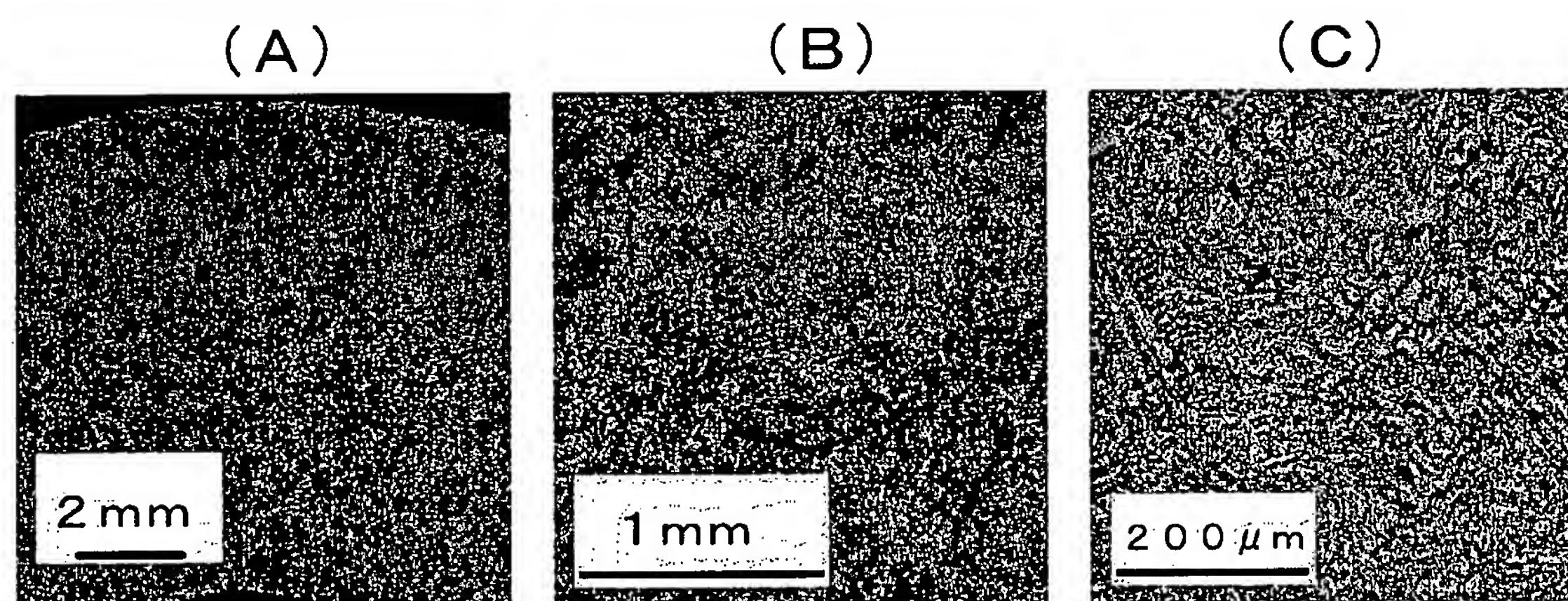
【図 19】



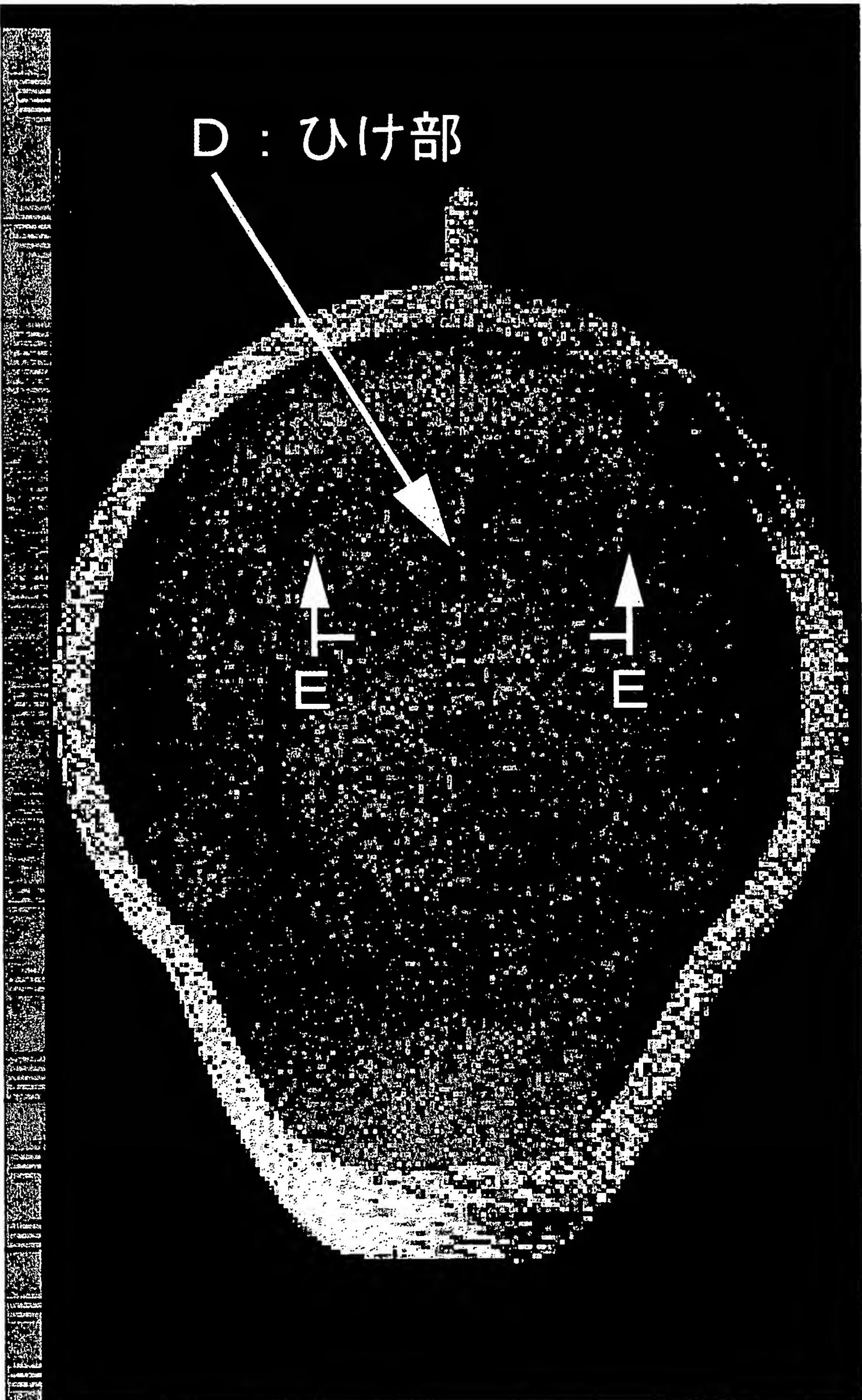
【図 20】



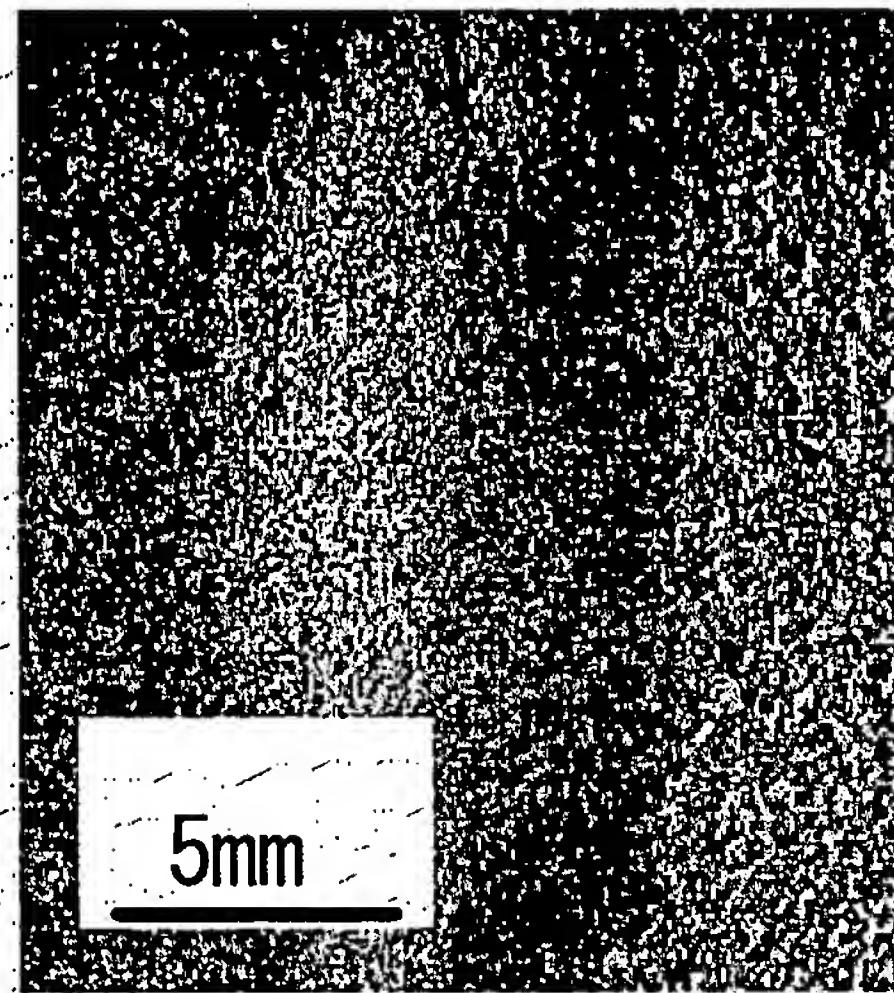
【図 21】



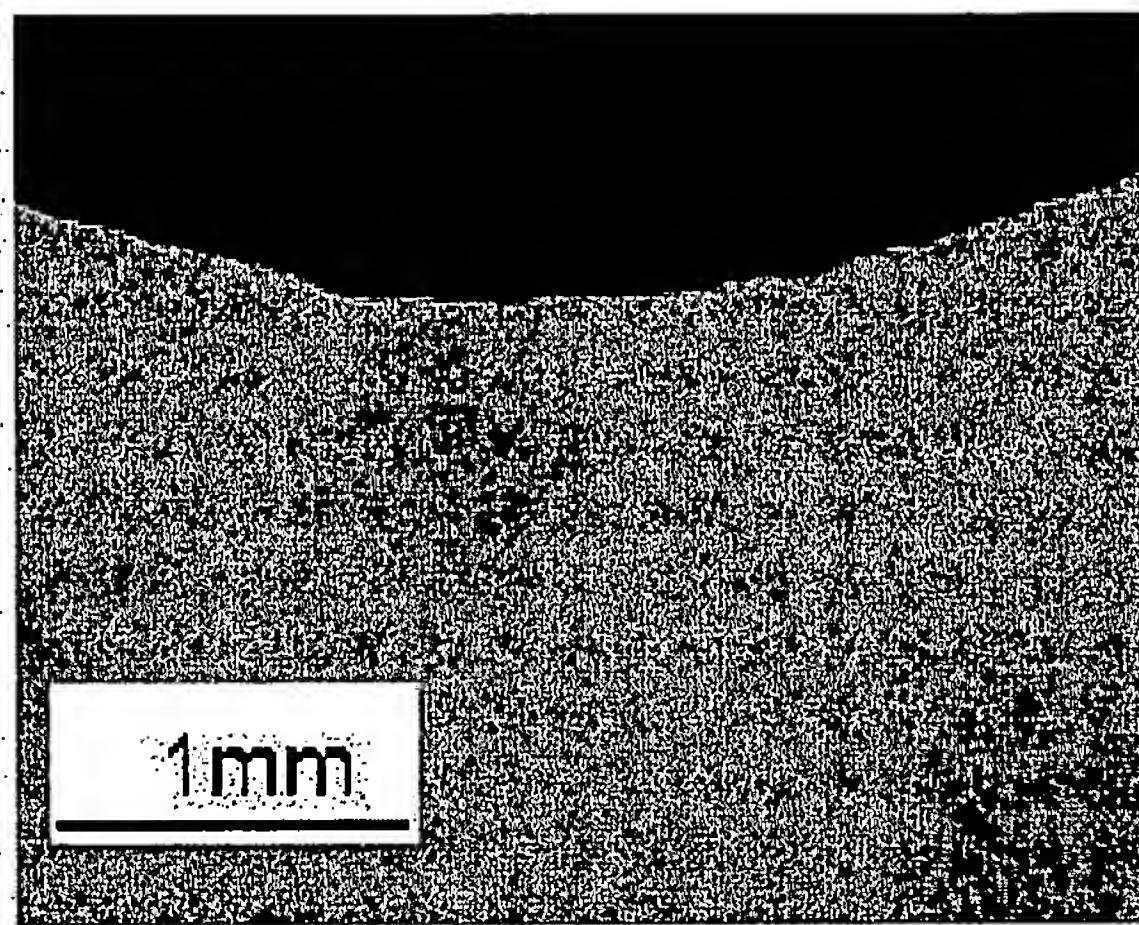
【図22】



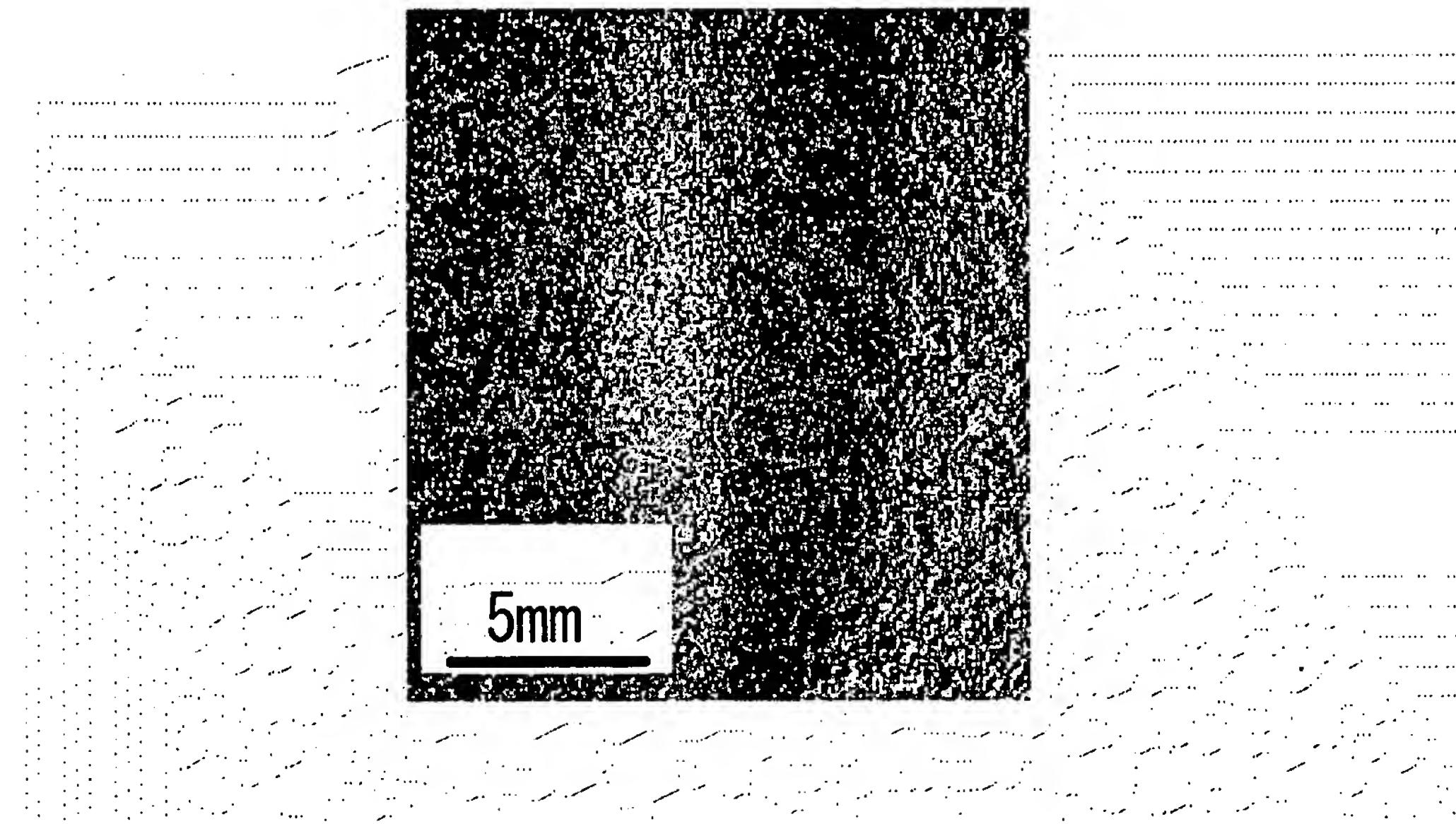
【図 2 3】



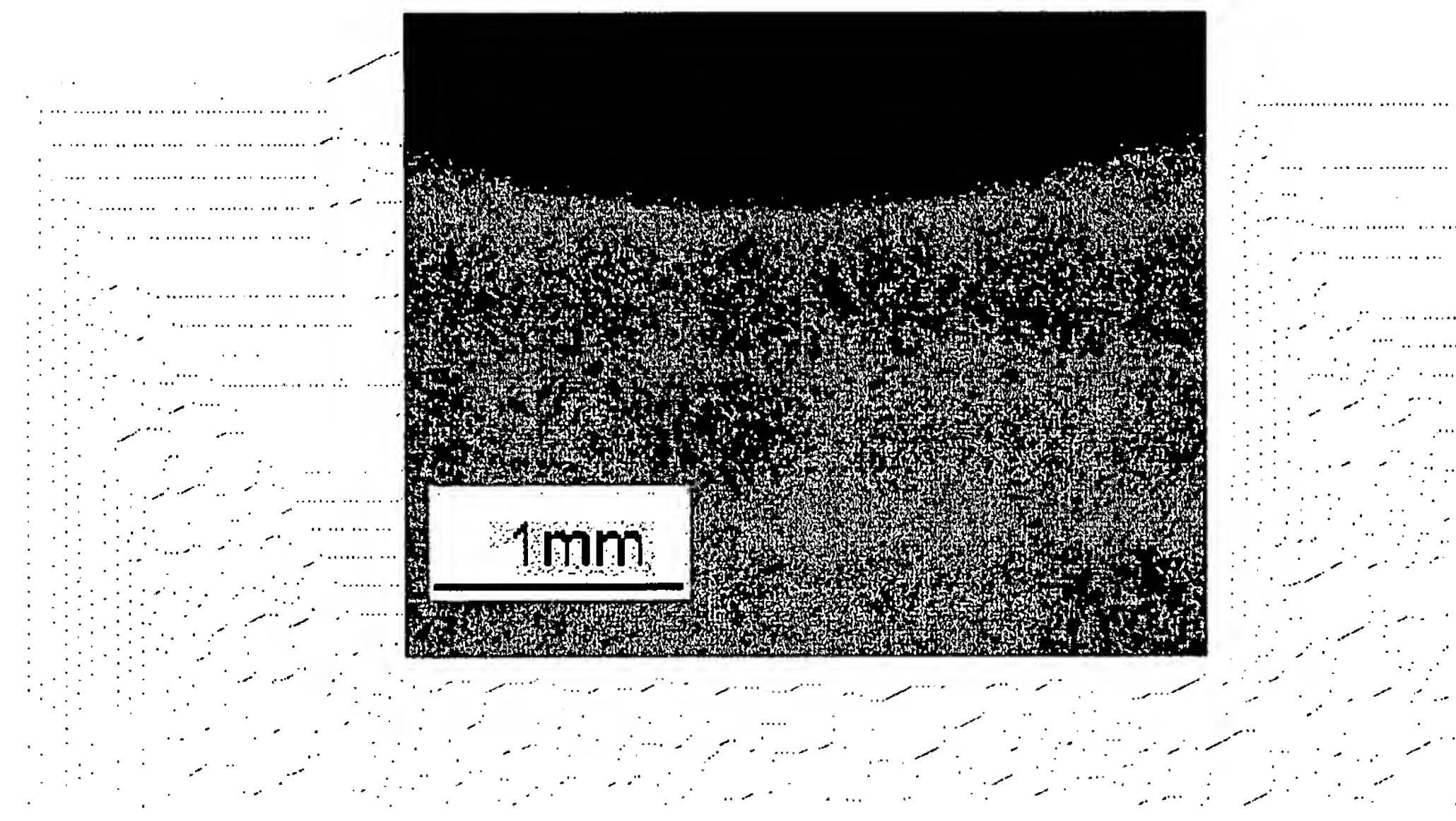
【図 2 4】



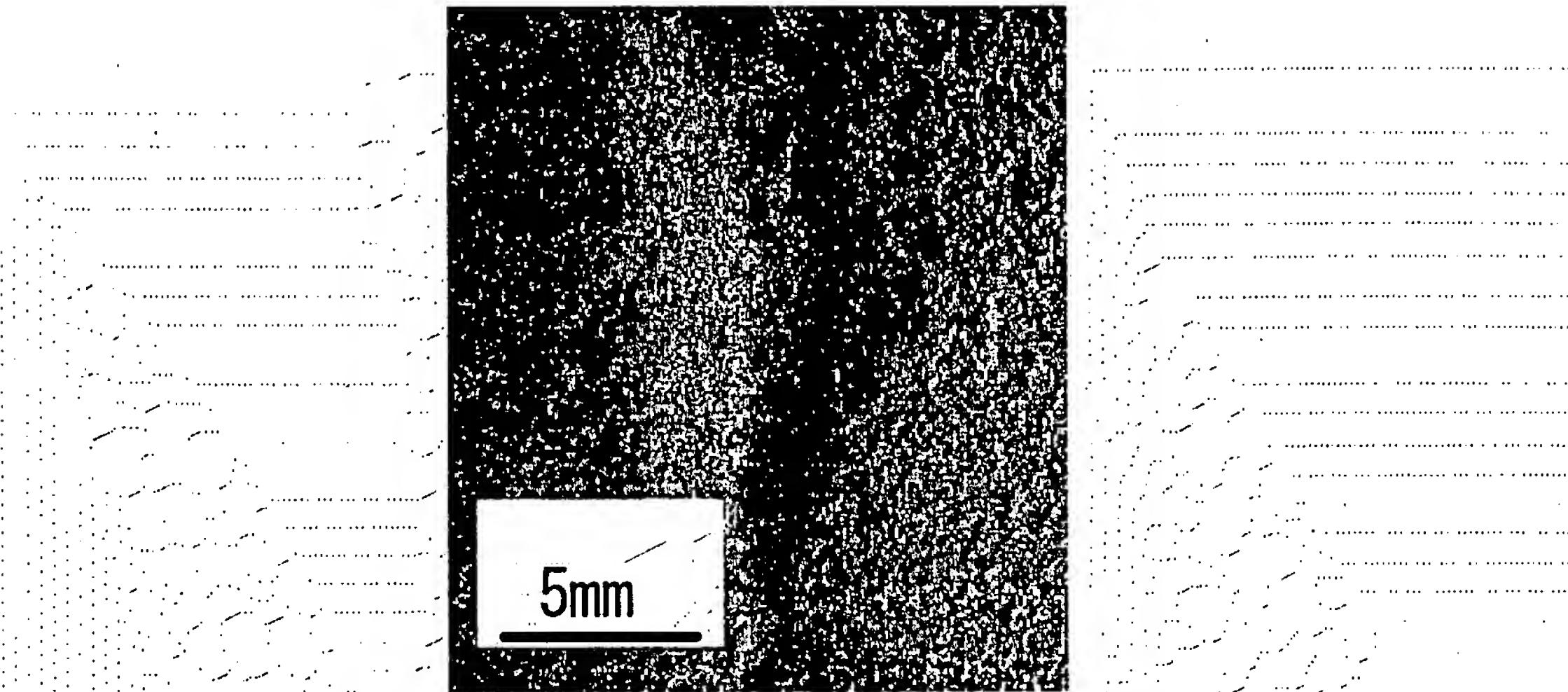
【図25】



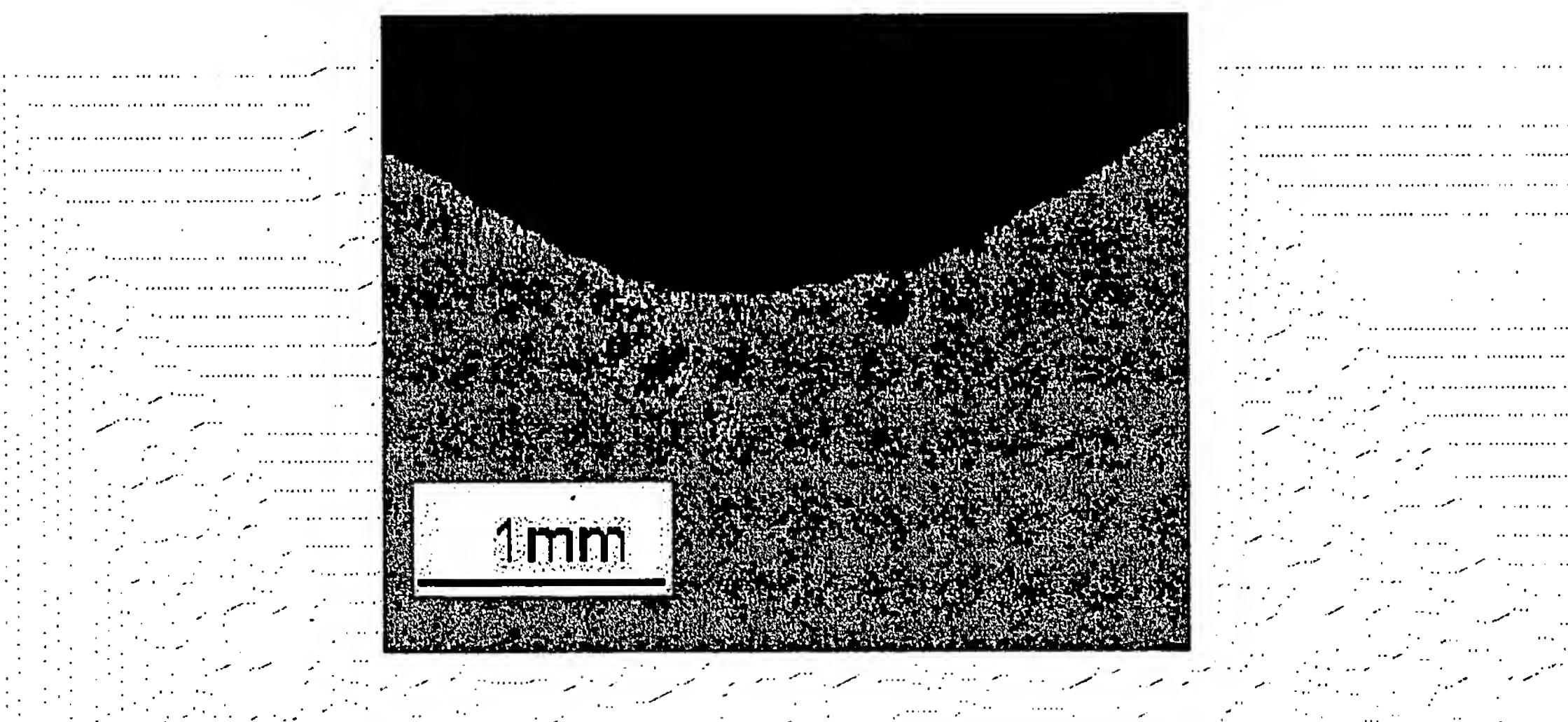
【図26】



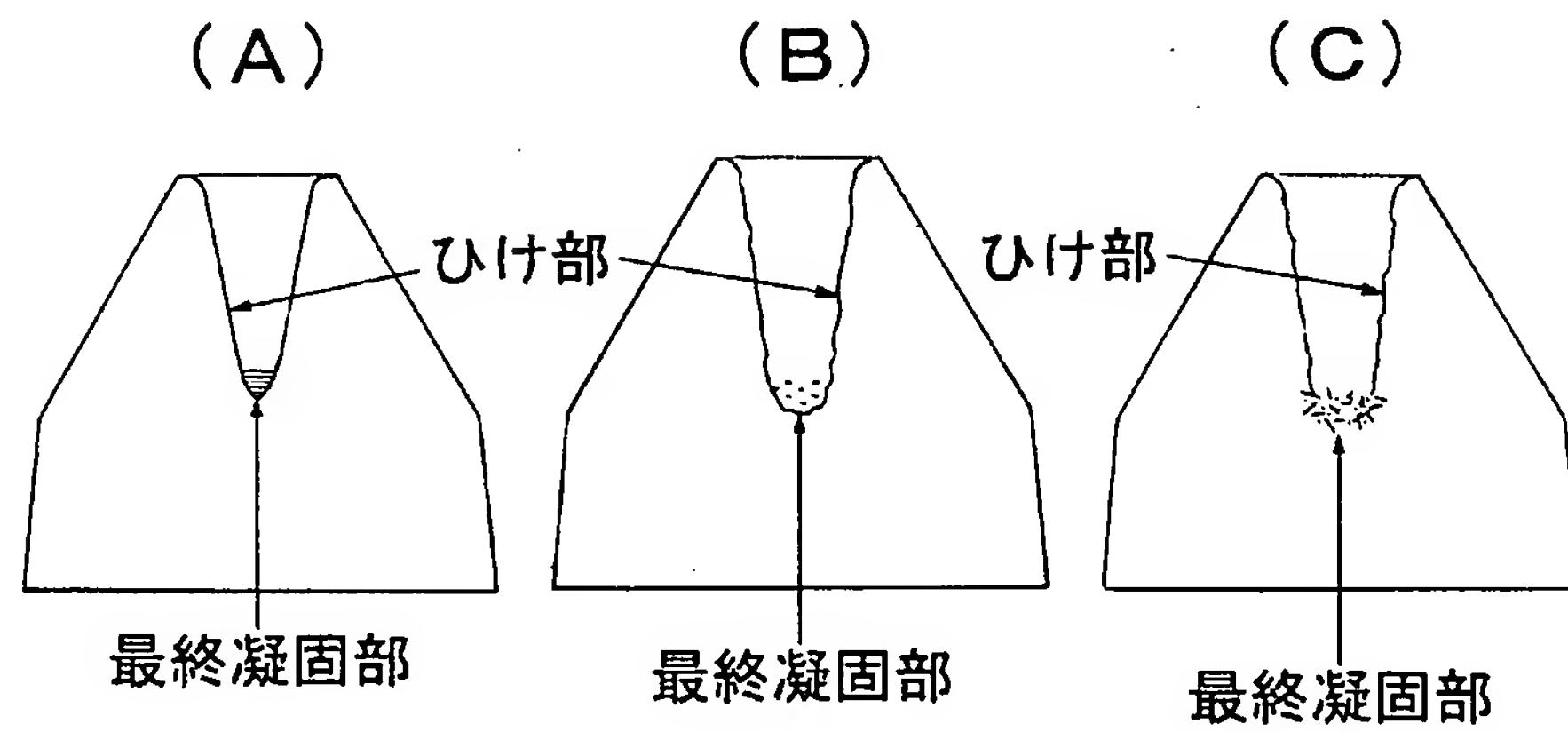
【図 27】



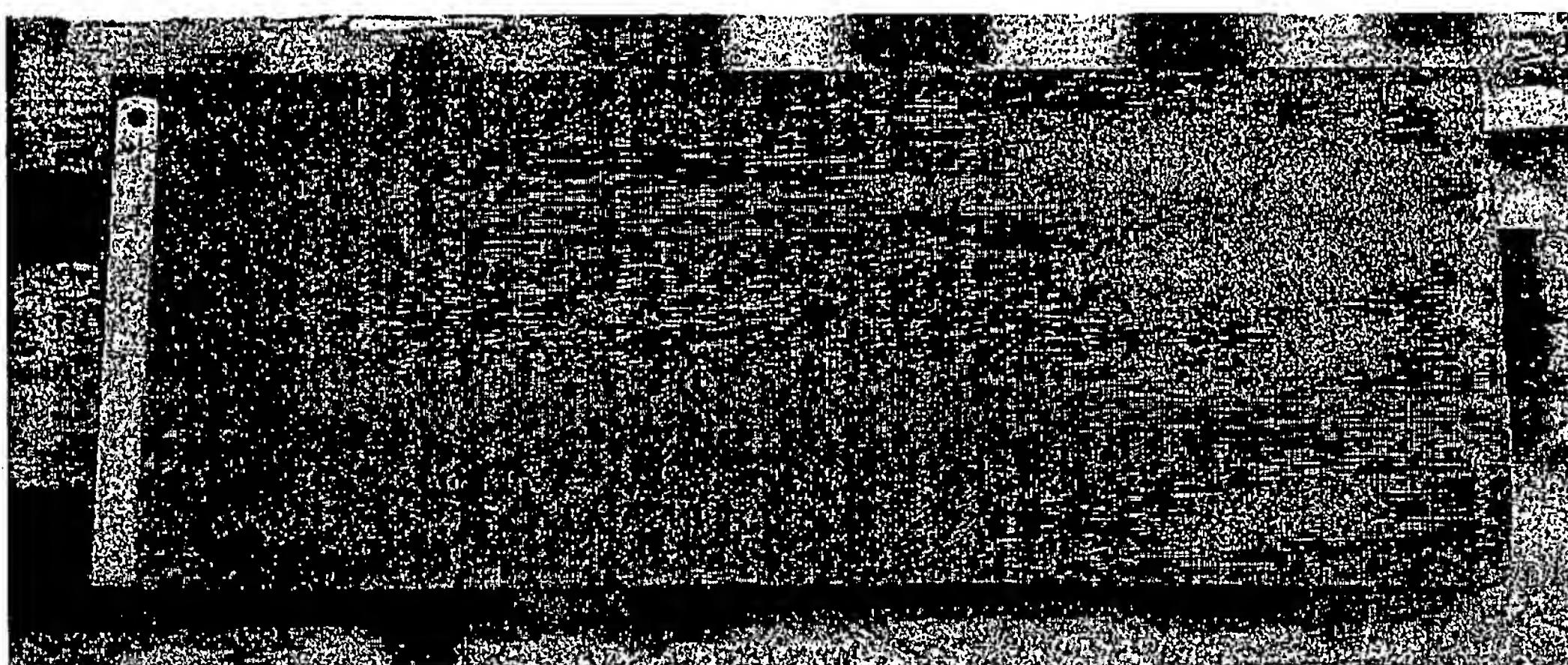
【図 28】



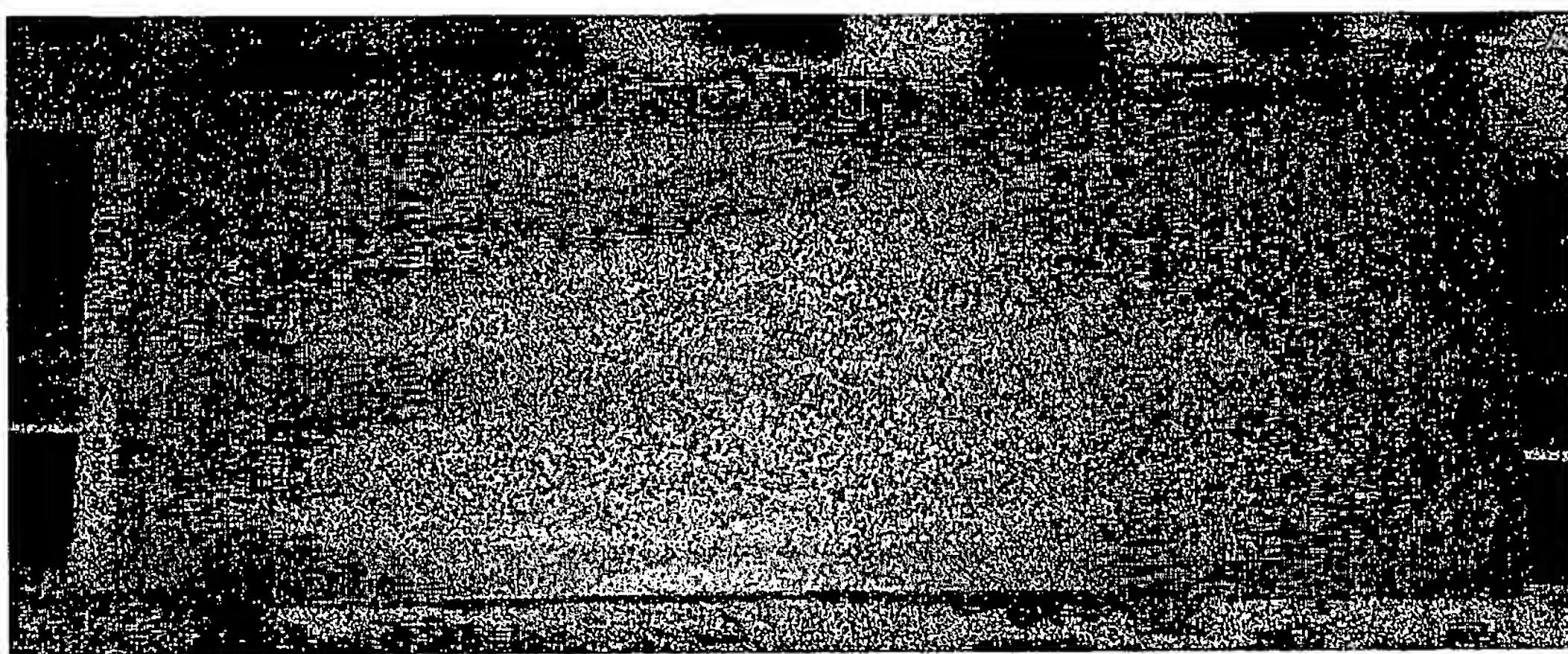
【図 29】



【図30】



【図31】



【書類名】要約書

【要約】

【目的】溶融固化時における結晶粒の微細化を効果的且つ経済的に実現した改質銅合金を提供することを目的とする。

【構成】 改質銅合金は、0.0005~0.3 mass %のZrと0.01~0.35 mass %のP及び/又は0.01~5.0 mass %のSiとを添加させることにより、これら添加元素のすべて又は一部を除いて構成元素を同一とする被改質銅合金と同等以上の特性を確保しつつ当該被改質銅合金に比して溶融固化時の平均結晶粒径を微細化させたものである。この改質銅合金にあって、溶融固化時における初晶は $\alpha$ 相であり、溶融固化直後の相組織は面積比率95%以下の $\beta$ 相を有し且つ溶融固化後の常温状態における相組織は面積比率50%以下の $\beta$ 相を有しております、溶融固化時の固相の二次元形態は円形状又はこれに近い非円形状をなしている。

【選択図】

図 1

出願人履歴

390031587

19901128

新規登録

大阪府堺市三宝町8丁374番地

三宝伸銅工業株式会社